



# AATOMISPEKTRAALANALÜÜS

1987

TARTU RIIKLIK ÜLIKOOL

Analüütilise keemia kateeder

---

# AATOMISPEKTRAALANALÜÜS

Laboratoorseid töid füüsikalis-keemiliste  
analüüsimeetodite praktikumiks

---

TARTU 1987

Kinnitatud füüsika-keemiateaduskonna nõukogus

30. oktoobril 1986.a.

Koostanud H. Kokk

Käesoleva ajani on ilmunud küllaldaselt kirjandust, milles käsitletakse aatomispektraalanalüüsi teoreetilisi aluseid ja mis on kasutatav ka füüsikalis-keemiliste analüüsimeetodite üldkursuse puhul teoreetilise osa omandamiseks [1-5]. Samal ajal on aga väljaantud praktiliste tööde juhendites kas aatomispektraalanalüüsi-alaste tööde valik väike [6-8] või ei ole need juhendid üliõpilastele vajalikus hulgas kättesaadavad [9, 10].

Antud väljaanne sisaldab kogumiku praktiliste tööde juhendeid aatomispektraalanalüüsi alalt ja on ette nähtud TRÜ keemiaosakonna III kursuse üliõpilastele füüsikalis-keemiliste analüüsimeetodite praktikumis kasutamiseks ning selle ettevalmistamiseks. Praktiliste töödejuhendite juures on toodud ka meetodite olemust selgitav teoreetiline osa ja näidatud selle juurde kuuluv õppekirjandus. Väljaande viimases osas on käsitletud analüüsi tulemuste statistilist töötlemist.



## 1. SISSEJUHATUS

Aatomispektraalanalüüs põhineb aatomite kiirgus-, neeldumis- või fluorestsentsspektrite kasutamisel, mille alusel saab kindlaks määrata analüüsitava aine kvalitatiivset või kvantitatiivset elemendilist koostist. Sõltuvalt kasutatava spektri tüübist jaguneb aatomispektraalanalüüs aatomiemisioonspektraalanalüüsiks (analüüs viiakse läbi aatomite kiirgusspektrite alusel), aatomiabsorptsioonspektraalanalüüsiks (analüüs viiakse läbi aatomite neeldumisspektrite alusel) ja aatomifluorestsentsspektraalanalüüsiks (analüüs viiakse läbi aatomite fluorestsentsspektrite alusel).

Aatomispektraalanalüüsi meetoditest on vanimaks ja praegu veel enamlevinumateks aatomiemissioonspektraalanalüüsi meetodid. Nende meetodite kasutuselevõtmise alguseks loetakse aastaid 1859-1860, mil ilmusid G. R. Kirchhoffi ja R. W. Bunseni ühistööd mitmete elementide aatomite kiirgusspektrite kohta. Selgus, et iga elemendi aatomitel on kindel, ainult nendele omane kiirgusspekter, mis koosneb paljudest üksikutest spektrijoontest (joonspekter). Kui analüüsitav proov viia kõrge temperatuuriga ergastusallikasse (gaasipõleti leek, kaarlahendus või sädelahendus elektroodide vahel) toimub selle sulamine, aurustumine, molekulide termiline disotsiatsioon aatomiteks, aatomite ergastumine ning ergastamisel aatomitele juurde antud energia vabanemine kiirgusenergiana. Aatomite poolt eraldatud kiirguse lahutamisel spektraalaparaadi abil saadakse vastav joonspekter, mis moodustub proovi koostisse kuuluvate elementide aatomite joonspektritest. Kuna iga spektrijoont aatomite kiirgusspektrites iseloomustab teatud kindel lainepikkus, saab spektrijoonte lainepikkuste kindlaksmääramisega analüüsitavale proovile vastavas spektris leida, milliste elementide aatomitele need kuuluvad, ning teha kvalitatiivset analüüsi (töö 3.4). Käesoleva ajani on kvalitatiivne aatomiemissioonspektraalanalüüs asendamatult, võimaldades lühikese aja jooksul ühes ja samas proovis määrata 30 - 40 erineva elemendi olemasolu.

Üsikutute elementide kontsentratsiooni määramine analüüsitavas proovis aatomite kiirgusspektrite alusel ei osutu-

AE

nud aga kaua aega võimalikuks. Kuigi oli teada, et spektri-  
joonte intensiivsus sõltub aatomite kontsentratsioonist er-  
gastusallikas ja suureneb viimase suurendamisel, ei olnud  
võimalik kõrvaldada teiste tegurite (peamiselt ergastusal-  
lika temperatuuri) mõju spektrijoonte intensiivsusele. Pöör-  
depunktiks sai siin alles 1926. a., kui ilmusid trükist Wal-  
ter ja Werner Gerlachide tööd, milles oli näidatud, et  
kvantitatiivne analüüs on võimalik, kui kasutada analüüti-  
lise signaalina kahe spektrijoone suhtelist intensiivsust.  
Kui üks nendest spektrijoontest on valitud määratava elemen-  
di aatomite kiirgusspektrist, teine aga võrdluselemendi aato-  
mite kiirgusspektrist vajalike tingimuste alusel, siis spekt-  
rite fotografeerimise käigus toimuvad ergastamistingimuste  
muutused nende spektrijoonte suhtelist intensiivsust prak-  
tiliselt ei mõjuta. Kvantitatiivne analüüs viiaksegi läbi ka-  
he spektrijoone (homoloogiline paar või ka analüütiline  
paar) suhtelise intensiivsuse, selle logaritmi või ka nen-  
de spektrijoonte tumenemiste vahe kaudu (töö 3.7). Siiski  
on kvantitatiivsele analüüsile aatomite kiirgusspektrite  
alusel omane suur määramiste viga, eriti elektriliste ergas-  
tusallikate kasutamisel. Nii võib analüüsi tulemuste suhte-  
line standardhälve kaarlahenduse ning sädelahenduse kasuta-  
misel ergastusallikana moodustada kuni  $\pm 25\%$ .

Määramiste viga on väiksem, kui kasutada ergastusalli-  
kana leeki, mis võrreldes elektriliste ergastusallikatega on  
enamstabiilne. Alates 1930.-1934. a. ilmunud H. Lundegardhi  
töödest on käesolevaks ajaks välja kujunenud omaette aato-  
miemissioonspektraalanalüüsi valdkond, mida nimetatakse leek-  
fotomeetriks (töö 3.8 variandid). Leekfotomeetritel määra-  
mistel ei ületa analüüsi tulemuste suhteline standardhäl-  
ve 2 - 3 %, sealjuures vajalik aparatuur on äärmiselt liht-  
ne ning kättesaadav. Leekfotomeetria ei võimalda aga tahke-  
te proovide otsest analüüsi (metallid, sulamid, mineraalid),  
vaid need tuleb eelnevalt viia lahusesse.

Paljudel juhtudel on küllaldane analüüsitavates proo-  
vides elementide ligikaudse sisalduse kindlaksmääramine (mil-  
line on määratavate elementide kontsentratsiooni suurus-  
järg). See on äärmiselt lihtne poolkvantitatiivse aatomi-



emissioonspektraalanalüüsi meetodite kasutamisel, mille puhul on vajalik ainult fotografeeritud kiirgusspektrite viisuaalne vaatlus (tööd 3.5 ja 3.6). Erilise eelise nendele meetoditele annab paljude elementide (30 - 40) koosmääramise võimalus ühes ja samas proovis suhteliselt lühikese aja jooksul.

Kui aatomiemissioonspektraalanalüüs on kasutusel juba pikemat aega, siis aatomiabsorptsioonspektraalanalüüs hakkas laialdaselt levima alles üsna hiljuti pärast Austraalia füüsiku A. Walshi sellealaste tööde ilmunist 1955. a. [1]. Ka aatomite neeldumisspektrite kasutamisel olid analüüside läbiviimise võimalused teada juba alates G. R. Kirchhoffi ja R. W. Bunseni töödest. A. Walsh esitas aga põhimõtteliselt uue viisi aatomites neeldunud elektromagnetilise kiirguse mõõtmiseks, mis oli suhteliselt lihtsa aparatuuriga läbi viidav.

Elektromagnetilise kiirguse neeldumist aatomites uuriti enne A. Walshi tööde ilmunist pideva spektriga kiirgusallikate kasutamisel. Teatavasti on aga aatomitele iseloomulikud neeldumisjooned äärmiselt kitsad (neeldumisjoonte laius on väiksem kui  $10^{-2} \text{ Å}^*$ ). Seega osutus elektromagnetilise kiirguse neeldumise mõõtmine ühe või teise neeldumisjoone kohal võimalikuks ainult hästi suure lahutusvõimega spektraalaparaatide kasutamisel (vajalik lahutusvõime 500 000 ja rohkem), mille puhul ei sobi tavaline spektrite fotoelektriline registreerimisviis. Vajaliku äärmiselt keerulise aparatuuri tõttu ei olnud analüüside tegemine aatomite neeldumisspektrite alusel otstarbekohane.

A. Walshi esitatud põhimõtte seisneb selles, et elektromagnetilise kiirguse neeldumist aatomites tuleb mõõta neeldumisjoone kontuuri keskel, vastavalt selle kiirguse neeldumise põhiseadusele. Selleks on vaja pideva spektriga kiirgusallikate asemel kasutada monokromaatset kiirgust andvaid kiirgusallikaid. Kasutatava monokromaatse kiirgusallika kiirgus peab lainepikkuse poolest täpselt vastama uuritavate aatomite ühele neeldumisjoonele (tavaliselt kõige tundlikumale resonantsjoonele). Sellisel juhul võib aatomites neeldunud elektromagnetilise kiirguse mõõduks olla analoogiliselt molekulaarspektraalanalüüsiga optiline tihedus

\*  $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m} = 0,1 \text{ nm}.$

(tööd 3.9, 3.10, 3.11 ja 3.12), mille mõtmiseks vajalik aparatuur on lihtsalt koostatav. Analüüsitavate proovide atomiseerimiseks soovitas A. Walsh kasutada leeki, leegis er-  
gastunud aatomite kiirguse mõju kõrvaldamiseks kiirgusalli-  
ka kiirgusele aga viimase eelnevalt moduleerida ning ka-  
sutada registreerivaid süsteeme, mis reageerivad ainult mo-  
duleeritud kiirgusele.

AB

Käesolevaks ajaks on aatomiabsorptsioonspektraalanalüüs kujunenud laialdaselt levinud analüüsimeetodiks. Tema pea-  
miseks eeliseks on aparatuuri suhteline lihtsus ja analüü-  
side läbiviimise automatiseeritavus. Elavhõbeda määramisel  
on võimalik töötada isegi ilma termiliste atomisaatoriteta  
(töö 3.13).

Aatomispektraalanalüüsi meetoditest on kõige uuemaks aato-  
mifluorestsentspektraalanalüüs, mis hakkas arenema alles  
peale Florida ülikooli professori J. Winefordneri tööde il-  
lumist 1964. a. Selgus, et paljudel juhtudel on kasulik võt-  
ta analüütiliseks signaaliks aatomifluorestsentsi intensiiv-  
sus. Kuna fluorestsentskiirguse intensiivsust mõõdetakse se-  
da esilekutsunud kiirgusallika kiirgusega ristisuunas, siis  
on aparatuur aatomifluorestsentspektraalanalüüsi tegemiseks  
veelgi lihtsam kui aatomiabsorptsioonspektraalanalüüsil (ei  
ole vajalik monokromaatorite kasutamine, vaid tihti piisab  
ainult valgusfiltritest). Ka on aatomifluorestsentsanalüüsil  
saadud mitmete elementide määramisel väiksemad avastamispiirid  
kui teiste aatomispektraalanalüüsimeetodite rakendamisel  
(kaadmiumi määramisel  $10^{-13}$  g, tsingi määramisel  $10^{-15}$  g, teis-  
te meetodite puhul aga mitte alla  $10^{-12}$  g).

4F

Kõikidel aatomispektraalanalüüsi meetoditel on oma eeli-  
sed ja puudused. Üksteist täiendades moodustavad nad aga  
suurte võimalustega meetodite kompleksi ainete elemendilise  
koostise kindlaksmääramiseks, mida iseloomustab universaal-  
sus, analüüsides läbiviimise suur kiirus, määratavate elemen-  
tide väikesed avastamispiirid, analüüsitavate proovide väike  
kulu, analüüsides objektiivsus ja dokumentaalsus, seejuures  
aga ka vajaliku aparatuuri suhteline lihtsus.

## 2. OHUTUSTEHNIKA AATOMISPEKTRAALANALÜÜSI PRAKTIKUMIS TÖÖTAMISEL

Antud väljaandes toodud aatomispektraalanalüüsi-alaste laboratoorsete tööde tegemisel võib ohutustehnikanõuete mittetäitmine põhjustada mitmesuguseid õnnetusjuhtumeid elektrivoolu, ergastusallika kiirguse ning analüüsi läbiviimisel eralduvate mürgiste ainete tõttu. Suurt ohtu kujutab endast asjatundmatu ümberkäimine gaasiballoonidega. Seetõttu tuleb enne ühe või teise aparaadiga tööleasumist (kaaregeneraatorid ДГ-1 või ДГ-2, spektrograaf ИСП-30, spektroprojektorid ПС-18 ja ДСП-1, mikrofotomeeter МФ-4, leekfotomeeter FLAPHO 4, AA-spektromeetrid) põhjalikult tutvuda vastava aparaadi tehnilise kirjeldusega ning tööjuhiste ja ohutustehnikareeglitega. Üliõpilastel on lubatud asuda praktiliste tööde tegemisele ainult pärast ettevalmistavate osade täitmist laboratoorsete tööde protokollides ja tööga seotud aparatuuri ning ohutustehnikat käsitleva materjali vastamist. Laboratoorsete tööde ettevalmistamisel ja aparatuuriga tutvumisel märgatud ohutustehnilistest vigadest tuleb kohe teatada praktikumi juhendajale või õppelaboratooriumi juhatajale (ruum 328).

2.1. Ohutustehnika juhendeid aatomismissioonspektraalanalüüsiga seotud tööde läbiviimiseks (tööd 3.1 kuni 3.7).

2.1.1. Kõige ohtlikumateks seadmeteks aatomismissioonspektraalanalüüsi läbiviimisel on generaatorid vahelduvvoolu kaarlahenduse ja sädelahenduse saamiseks. Generaatorid kujutavad endast kõrgepingeseadmeid. Seetõttu võib generaatoreid asetada ainult spektrograafiast eemale dielektrilisele kummi-vaibale. Üliõpilastel on keelatud avada ja reguleerida generaatorit seestpoolt.

2.1.2. Enne generaatori töölelülitamist tuleb kontrollida generaatori ja spektrograafi maanduse ühendusi. Samuti peab jälgima, et elektroodide isolaatorid ei oleks katki või kaetud tolmuga ning et generaatori ja spektrograafi lüli-



tusjuhtmete pistikud ja seinakontakt oleksid töökorras. Ühegi nimetatud puuduse esinemisel on keelatud generaatori töölelülitamine ilma märgatud vigade kõrvaldamiseta.

2.1.3. Elektroodide asendit elektrilise lahenduse ajal on mõnikord vaja reguleerida, et valgus ei läheks spektrograafi pilust mööda (vastavad nupud spektrograafi statiivil). Seda võib teha aga ainult ühe käega, samal ajal mitte toetudes spektrograafile või puudutades spektrograafi teise käega (teine käsi peab olema kitli taskus).

2.1.4. Elektroode võib vahetada ainult peale nende jahutamist, kasutades selleks pintsette (näpistange). Enne elektroodide vahetamist peab tingimata teostama kontrollmaanduse, puudutades elektroode maandusega ühendatud juhtmega.

2.1.5. Mürgistuse vältimiseks on keelatud läbi viia elavhõbedat, talliumi, berülliumi ja pliid sisaldavate proovide analüüse, kui spektrograafi statiiiv ei ole varustatud kohaliku tõmbega.

2.1.6. Generaatori töötamisel ning elektrilise lahenduse ajal grafiitelektroodide vahel moodustuvad tervistkahjustavad gaasid (osoon, lämmastikoksiidid, süsinikmonoksiid). Seetõttu võib töötada ainult sisselülitatud tõmbega ruumis.

2.1.7. Elektriline kaarlahendus annab ultraviolettkiirgust, mis mõjub kahjulikult silmade võrkkestale. Tuleb meeles pidada, et ultraviolettkiirguse kahjulik toime silmadele avaldub alles 5 - 6 tunni möödudes ja töö teostamise ajal ei ole seda tunda. Kuna töö teostamisel tuleb aga jälgida kaarlahenduse asendit, siis vaatamata kinnisele statiivile peab kasutama kaitseprille. On lubatud töötada ka tavaliste prillidega.

2.1.8. Spektrograafiga töötamise ajal peab ruumis viibima vähemalt kaks inimest, kellest üks on spektrograafil töötaja ise.

2.1.9. Spektrite lugemine ja fotometreerimine mikrofotomeetri abil on silmadele halvasti mõjuv raske töö. Seetõttu tuleb seda teha perioodiliselt, sooritades vahepeal muid töid. Nägemise kahjustamise vältimiseks on rangelt keelatud lugeda spektreid või fotomeetrida rohkem kui neli tundi ööpäeva jooksul.

2.2. Ohutustehnika juhendid leekfotomeetriaga seotud tööde läbiviimiseks (töö 3.8 variandid)

Leekfotomeetria puhul kasutatakse leegi saamiseks kütusena mitmeid põlevaid gaase (tavaliselt propaani või atsetüleen). Oksüdeerijana kasutatakse aga seejuures tavaliselt õhku. Kütusena kasutatavad gaasid saadakse vastavates balloonis suure rõhu all. Balloonis võib olla ka oksüdeerijana kasutatav õhk.

Gaasiballoonidega töötamisel on vaja suurimat ettevaatlikust. Kuna üliõpilastel on laboratoorsete tööde sooritamine ette nähtud eelnevalt ülesseatud leekfotomeetril, tuleks alljärgnevalt ainult need ohutustehnika juhendid, mis otseselt puudutavad tööde läbiviimist.

2.2.1. Leekfotomeeter peab asetsema tõmbekapis ning selle töötamise ajal peab tõmme olema sisse lülitatud.

2.2.2. Enne leekfotomeetril tööleasumist tuleb kontrollida, et kondensaadi kogumise nõu oleks veega täidetud kuni ülevooluni. Vastasel juhul võib toimuda plahvatus.

2.2.3. Leekfotomeetri töökorra seadmisel tuleb aparati enne juhtida õhk, alles siis põlev gaas.

2.2.4. Kasutatav gaasiballoon avaneb siis, kui selle peal olevat käepidet keeratakse kruvireegli kohaselt kinni (mitte vastupidi).

2.2.5. Leegi süütamisel sädemega peab kütusena kasutatava gaasi ja õhu kiiruste vahel olema metoodikas täpselt etteantud vahekord. Kui seda ei õnnestu reguleerida kohe, lühikese aja vältel, peab sulgema gaasivoolu ning ootama, et leekfotomeeter ja tõmbekapialune vabaneks gaasist.

2.2.6. Kategooriliselt on keelatud jätta leekfotomeetrit töötama ilma järelevalveta.

2.2.7. Leekfotomeetri väljalülitamisel tuleb sulgeda kõigepealt gaasikraan (gaasiballooni peal olevat käepidet keerata kruvireegli kohaselt lahti, kuni manomeetrite näidud hakkavad vähenema) ja oodata leegi kustumist. Alles seejärel võib sulgeda õhuvoolu.

2.2.8. Kui leekfotomeetriga töötamisel on tunda gaasilõhna, tuleb viivitamatult sulgeda gaasivool balloonist ning teatada praktikumi juhendajale. Vajaduse korral peab töö katkestama.

2.2.9. Pinnaseproovide ettevalmistamist naatriumi ja kaaliumi leekfotomeetriliseks määramiseks võib läbi viia ainult sisselülitatud tõmbekapis.

2.3. Ohutustehnika juhendid aatomiabsorptsioonspektraalanalüüsi gaaseotud tööde läbiviimiseks (tööd 3.9 kuni 3.13).

Tööde 3.9, 3.10, 3.11 ja 3.12 puhul on ette nähtud kasutada atomisaatorina leeki, samuti aga ka eelnevalt ülesseatud AA-spektromeetrit. Seega on ohutustehnika juhendid nende tööde läbiviimiseks üldiselt samad, mis toodud eelmises punktis. Lisaks sellele tuleb üliõpilastel kontrollida, et enne AA-spektromeetri tööelülitamist oleks see ja kasutatavad toiteplokid maandatud, ning jälgida, et AA-spektromeetri töötamise ajal oleks kondensaadi ärajuhtimisvooliku ots pidevalt vastavas nõus asetseva vee all. Vastasel juhul võib kütusena kasutatav gaas imbuda tööruumi. Töötamisel atsetüleen-iõhuleegiga tuleb atsetüleenivool avada ja sulgeda hästi sujuvalt. Tingimata tuleb jälgida ka seda, et erinevate põlevate gaasisegude kasutamisel leegi saamiseks oleksid tarvitusel ka nendele ettenähtud põletite tüübid. Nii võib propaani-butaani ja õhu segu puhul kasutada ainult kolmepilulist põletit ning atsetüleen-i ja õhu segu puhul ainult ühepilulist põletit, kui tööd viiakse läbi AA-spektromeetril C-302. Mingil juhul ei või AA-spektromeetrit jätta töötama ilma järelevalveta.

Elavhõbeda määramisel (töö 3.13) töötatakse ilma termilise atomisaatorita. Seejuures tuleb aga silmas pidada elavhõbeda toksilisi omadusi.

2.3.1. Töötamise ajal peab elavhõbeda määramise aatomiabsorptsioonspektromeeter asuma tõmbekapis ning töötada on lubatud ainult sisselülitatud tõmbega.

2.3.2 Elavhõbeda standardlahuseid võib mõõta ainult büretiga või süstlaga varustatud pipetiga.



2.3.3. Tuleb vältida elavhõbeda standardlahuste sattumist kätele. Kui see on aga toimunud, pesta kohe käed.

2.3.4. Tina(II)kloriidi vesinikkloriidhappelise lahuse mõõtmiseks tuleb kasutada mõõtesilindrit.

### 3. LABORATOORSED TÖÖD

3.1. Raua spektri fotografeerimine ja selle tundmaõppimine [2, lk.90-97], [9, lk.44-50], [12, 13].

3.1.1. Töö ülesanne. Tutvumine spektrite fotografeerimisega spektrograafil MCH-30 ja fotoplaatide järgneva töötlemisega. Iseloomulike spektrijoonte gruppide tundmaõppimine raua spektris.

3.1.2. Teoreetiline osa. Raua aatomite kiirgusspekter koosneb suurest hulgast spektrijoontest (spektri nähtavas ja ultravioletses piirkonnas asetseb ligi 4700 üksikut spektrijoont), mis on ühtlaselt jaotunud üle kogu spektri. Need jooned on hästi uuritud ning nende kohta on koostatud atlas [12].

Spektrijooned raua spektris on tugipunktideks, millele toetudes tehakse kvalitatiivne aatomiemissioonspektraalanalüüs.

Raua spekter on atlasest antud üksikutel planšettidel väikeste lainepikkuste piirkondade kohta. Et kindlaks teha uuritava spektriosa lainepikkuste piirkonda spektrite vaatlemisel spektriprojektori all ning valida vajalikku planšetti spektrijoonte atlasest, on vaja tunda üksikuid iseloomulikke spektrijoonte gruppe raua spektris.

Kvalitatiivseks analüüsiks on tavaliselt küllaldane raua spektri tundmine lainepikkuste vahemikus 2370-3300 Å, milles asetsevad enamiku elementide analüütilised jooned ja millele vastavad planšetid 8 - 16 kvalitatiivse analüüsi tegemiseks ettenähtud atlasest [13]. Nendel planšettidel paiknevad raua spektri iseloomulikud spektrijoonte grupid on toodud tabelis 3.1.1.

## Iseloomulikud spektrijoonte grupid raua spektris

Planšeti number	Spektrijoonte grupi lainepikkuste vahemik, Å	Spektrijoonte grupi iseloomustus
8.	2410,52 - 2411,06	Kaks võrdse intensiivsusega joont
9.	2486,0 - 2487,4	Viiest nõrga intensiivsusega joonest koosnev grupp
10.	2562,5 - 2563,5	Kaks võrdse intensiivsusega joont
11.	2598,4 - 2599,6	Kaks intensiivset joont
12.	2719,0 - 2720,9	Kaks intensiivset joont
13. ja 14.	2866,6 - 2869,5	Neljast joonest koosnev grupp
15.	3016,2 - 3021,1	Viiest joonest koosnev grupp, kusjuures kolm esimest joont on võrdse intensiivsusega
16.	3156,2 - 3157,9	Kolm keskmise intensiivsusega joont

## 3.1.3. Töö teostamine

V a j a l i k u d a p a r a a d i d , m a t e r j a l i d j a t ö ö v a h e n d i d . Kvartsoptikaga spektrograaf ИСП-30, vahelduvvoolu kaaregeneraator ДГ-1 või ДГ-2 ja spektroprojektor ПС-18 või ДСП-1. Elektroodideks on puhast rauast vardad diameetriga 6 mm ja pikkusega 40 - 60 mm. Elektroodidena kasutatav raud ei või sisaldada lisanditena titaani, koobaltit ja volframi. Ülemiseks elektroodiks võib olla ka koonilise otsaga grafiitelektrood. Fotoplaatideks valitakse I tüüpi spektraalsed fotoplaadid tundlikkusega 4 ГОСТ-i ühikut ja mõõtmetega 9 x 12 cm. Fotoplaatide

ilmutamiseks tarvitatakse metoolhüdrokinooni vesilahust, mis sisaldab säilitava ainaena naatriumsulfitit, ilmutava aine aktiivse kontsentratsiooni suurendamiseks naatriumkarbonaati ja fotoplaadi valgustamata osa tumenemise (loori) vähendamiseks kaaliumbromiidi. Pikemaajaliseks säilitamiseks valmistatakse ilmuti kahe lahusega, millest üks sisaldab ilmutava ja säilitava aine, teine - ülejäänud komponendid. Need lahused valatakse kokku (vahekorras 1:1) vahetult enne ilmuti kasutamist. Fotoplaatide kinnitamiseks kasutatakse 30 - 40-% naatriumtiosulfaadi vesilahust. Kinnitamisprotsessi kiirendamiseks lisatakse kinniti lahusesse ka ammooniumkloriidi või mõnda nõrka hapet (etaanhape, sidrunhape).

**Spektrite fotografeerimise tingimused.** Spektrograafi pilu lauseks võetakse 0,008 - 0,01 mm. Pilu ette asetatakse Hartmanni diafragma keskmine suurem ava (pilu kõrgus 1,5 mm), mis jäetakse kogu töö teostamise ajaks kohale. Pilu valgustamiseks kasutatakse kolmeläätselist kondensorsüsteemi läätsede standardse vahekaugusega. Teise läätse ette asetatakse vahediafragma esimene kandiline ava laiusega 5 mm. Sellel saadava elektrodide kujutise kaudu kontrollitakse ka elektrodide asendit statii-vis. Generaator lülitatakse tööle kaarerežiimil voolutugevusega 5 - 6 A, kusjuures elektrodide otste vaheliseks kauguseks võetakse 2 - 2,5 mm.

**Spektrite fotografeerimine.**

Pimikus viiakse spektrograafi kasseti fotoplaat, asetades selle nii, et fotoplaadi parem äär oleks 4 cm kaugusel kasseti paremast äärest. Selles asendis fotografeeritakse töös vajalik raua spektri piirkond fotoplaadile mõõtmetega 9 x 12 cm. Erilist tähelepanu tuleb pöörata fotoemulsiooni õigele asendile (emulsiooniga plaadipool tuleb asetada vastu kasseti kõrvalenihutatavat kaant). Pimedas tunneb fotoplaadi emulsiooniga poole selle kareduse järgi, plaati võib puudutada ainult nurkadest. Pärast ühe fotoplaadi pakendist väljavõtmist tuleb ülejäänud plaadid väga hoolikalt keerata uuesti paberitesse (õhuke paber ja tüme paksem paber), kasutades paberite esialgseid murdekohti, ning panna pakendisse tagasi. Fotoplaadiga varustatud kinnine kassett kinnitatakse



spektrograafi külge ning viiakse asendisse 40 mm kasseti skaala järgi. Seejärel avatakse kasseti kaas.

Peale spektrograafi ettevalmistamist tuleb kontrollida kondensorsüsteemi läätsete õiget asendit. Selleks asetatakse pilule vastav kaas ning lülitatakse sisse kaarlahendus elektroodide vahel. Valguslaik peab seejuures langema pilu kaanel asetsevale ringile ning andma ringi ühtlase valgustatuse. Raua spektrid fotografeeritakse kolmel erineval ekspositsiooniajal: 5, 10 ja 15 s.

Fotoplaadi ilmutamine ja kinnitamine viiakse läbi punase valguse juures. Seejuures tuleb fotoplaat asetada küvetti nii, et emulsiooniga pool ei oleks vastu küveti põhja. Ilmutamiseks vajalik aeg võib olla antud fotoplaadi pakendil. Enamikul juhtudel tuleb see määrata aga ise, vaadeldes ilmutavat plaati (spekter peab ilmuma üle kogu plaadi, selle põhi ei või aga minna tumedaks ning spekter pikemalainelises piirkonnas liiga kontrastseks).

Peale ilmutamist fotoplaat pestakse. Kinnitamine viiakse läbi fotoplaadi hoidmisel kinniti lahuses kuni kollase kihi täieliku kadumiseni.

Kinnitatud fotoplaati tuleb väga hoolikalt pesta. Seda tehakse fotoplaadi hoidmisel voolavas kraanivees 15-20 minuti jooksul. Peale kraaniveega pesemist peab fotoplaadi üle loputama destilleeritud veega ning asetama kuivama toatemperatuuril. Spektrite vaatlust spektroprojektori all võib teostada alles peale fotoemulsiooni täieliku kuivamist.

R a u a   s p e k t r i   t u n d m a   õ p p i m i n e .  
Fotoplaat asetatakse spektroprojektori esemeklaasile selliselt, et emulsiooniga pool jääb üles. Spektri kujutises ekraanil peavad lühema lainepikkusega spektrijooned asetsema vasakul. Seetõttu asetatakse fotoplaat esemeklaasile ümberpöörduvalt (nii, et pikem lainepikkus spektris jääb vasakule). Atlase plansettidel otsitakse tabel 3.1.1 alusel välja raua spektri iseloomulikud joontegrupid. Samasugused joontegrupid leitakse ka fotografeeritud raua spektri kujutisest spektroprojektori ekraanil ning viiakse kokku plansettidel asetsevate joontegruppidega. Õpitavad spektrijoonte grupid raua spektris tuleb joonistada antud töö protokollis, märkides nen-

de juurde planšeti numbri ja lainepikkuste piirkonna. Raua spektriga tutvumist on soovitatav alustada planšetilt nr. 15, kus asetseb kõige paremini meelde jääv joontegrupp (3016,2 - 3021,1 Å).

3.2. Spektrograafi dispersioonikõvera koostamine [2, lk. 41-44]; [6, lk. 178-181], [7, lk. 83], [8, lk. 37-40], [9, lk. 52-54], [12, 13].

3.2.1. Töö ülesanne. Spektrograafi MCH-30 dispersioonikõvera koostamine aparadi skaala kalibrimisel.

3.2.2. Teoreetiline osa. Spektraalaparaatide üheks tähtsamaks optilisi omadusi iseloomustavaks suuruseks on joondispersioon, mis määrab kindlaks spektrijoonte tsentrite vahelise kauguse saadavas spektris. Spektraalaparaadi joondispersioon  $D_1$  väljendub järgmiselt:

$$D_1 = \frac{dl}{d\lambda},$$

kus  $dl$  - kahe lainepikkuste poolest vähe erineva spektrijoonte tsentrite vaheline kaugus,

$d\lambda$  - nende spektrijoonte lainepikkuste vahe.

Praktikas on spektraalaparaatide iseloomustamisel parem kasutada joondispersiooni pöördväärtust ( $D$ ). Kui spektrijoonte tsentrite vahelist kaugust väljendada millimeetrites ja nende lainepikkusi ongströmites ( $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$ ), siis joondispersiooni pöördväärtus näitab, mitu ongströmi tuleb teatud spektripiirkonnas 1 millimeetri spektripikkuse kohta. Kui see arv on väike (2 - 4), on tegemist suure joondispersiooniga spektraalaparaadiga. Selle arvu suurenedes spektraalaparaadi joondispersioon väheneb.

Spektraalaparaatide joondispersioon suureneb dispergeeriva seadme nurkdispersiooni suurendamisel ning fokuseeriva objektiiviga fookuskauguse suurendamisel. Prismaaparaatide puhul sõltub nende joondispersioon vaadeldava spektriosa lainepikkusest ning väheneb kiiresti lainepikkuse suurenemisel. Spektrograaf MCH-30 kuulub keskmise joondispersiooniga spektraalaparaatide hulka ( $\lambda = 2000 \text{ Å}$ ,  $D = 3,5 \text{ Å/mm}$ ;  $\lambda = 3100 \text{ Å}$ ,  $D = 16 \text{ Å/mm}$ ;  $\lambda = 4000 \text{ Å}$ ,  $D = 39 \text{ Å/mm}$ ;  $\lambda = 6000 \text{ Å}$ ,  $D = 110 \text{ Å/mm}$ ). Joondispersiooni muutumist sõltuvana lainepikkusest vaadeldavas spektris iseloomustab spektraalaparaadi dispersioonikõver.

Dispersioonikõvera abil saab ka ligikaudu kindlaks määrata tundmatute spektrijoonte lainepikkused. Kasutades hiljem spektrijoonte tabeleid [14], võib leida, millistele elementidele need spektrijooned kuuluvad ning niiviisi teha kvalitatiivset analüüsi. Sellel eesmärgil koostatakse dispersioonikõver järgmistes koordinaatides: spektraalaparaadi skaala lugem mm - lainepikkus Å. Lainepikkused ühel ja teisel skaala lugemil leitakse spektrijoonte abil raua või mitme teise elemendi (tavaliselt Al, Cu, Zn ja Si) aatomite kiirgusspektritest.

### 3.2.3. Töö teostamine.

V a j a l i k u d   a p a r a a d i d , m a t e r j a l i d  
j a   t ö ö v a h e n d i d . Samad, mis töös 3.1. Alumiiniumi, vase, tsingi ja räni spektrite fotografeerimisel kasutatakse grafiitelektroode: ülemised elektroodid koonilise otsaga (otsa läbimõõt 2 mm), alumiste elektroodide otstes 3 - 4 mm läbimõõduga ja 6 - 7 mm sügavusega süvend. Alumiiniumi, vase ja tsingi spektrite saamiseks viiakse alumise elektroodi süvendisse vastava metalli pulber. Räni spektri saamiseks viiakse alumise elektroodi süvendisse  $\text{SiO}_2$ . Ühe fotoplaadiga töötamisel (fotografeeritav spektripiirkond 2370 - 3300 Å) kasutatakse I tüüpi spektraalseid fotoplaate tundlikkusega 4  $\text{FOCT-1}$  ühikut. Dispersioonikõvera koostamisel kogu spektrograafi tööpiirkonna kohta tuleb tingimata kasutada III tüüpi spektraalseid fotoplaate lühemalainelise spektripiirkonna registreerimiseks ja isoortokromaatseid fotoplaate pikemalainelise spektripiirkonna registreerimiseks.

S p e k t r i t e   f o t o g r a f e e r i m i s e   t i n g i m u s e d . Samad, mis töös 3.1.

S p e k t r i t e   f o t o g r a f e e r i m i n e .

Dispersioonikõvera koostamisel spektripiirkonnas 2370 - 3300 Å viiakse spektrograafi kasseti ainult üks fotoplaat, asetades selle nii, et fotoplaadi parem äär oleks 4 cm kaugusel kasseti paremast äärest. Dispersioonikõvera koostamisel kogu spektrograafi tööpiirkonna kohta (2000 - 6000 Å) viiakse spektrograafi kasseti kaks fotoplaati: vasakule III tüüpi



spektraalne fotoplaat ning paremale isoortokromaatne fotoplaat.

Dispersioonikõvera koostamisel spektrijoonte abil raua spektris fotografeeritakse spektrograafi skaala (ekspositsioonialaga 5 s) ning seejärel raua spektrid kolme erineva ekspositsiooniajaga: 10, 15 ja 20 s.

Dispersioonikõvera koostamisel spektrijoonte abil alumiiniumi, vase, tsingi ja räni spektritest (raua spektri atlase puudumisel) fotografeeritakse samuti kõigepealt spektrograafi skaala (ekspositsiooniaeg 5 s); selle kohale raua spekter ja alumiiniumi, vase, tsingi ning räni spektrid, kõigil ekspositsiooniaeg 10 s.

Fotoplaati töödeldakse ilmuti- ja kinnitilahustega ning kuivatatakse (töö 3.1).

Dispersioonikõvera koostamine. Raua spektri atlase [12] planšettide kasutamisel valitakse välja üksikud spektrijooned raua spektrist, nii et nende vahed kaugus moodustaks 5 - 10 mm. Kuna planšettidel ja spektroprojektori ekraanil on raua spekter 20-kordse suurendusega, siis väljavaliitud spektrijoonte vahed kaugus nendel peab moodustama 100 - 200 mm. Väljavaliitud spektrijoonte täpsed lainepikkused kantakse töö protokollis (tabel 3.2.1 vasakpoolne osa).

T a b e l 3.2.1

Mõõtmiseks valitud spektrijooned ning nende  
asukoht spektrograafi skaala suhtes

Spektrijoonte lainepikkused	o A	Asukoht spektrograafi skaalal	mm
2388,6			
2431,0			
2476,6			
.....			

Fotoplaat, millele on fotografeeritud spektrograafi skaala ja raua spektrid, viiakse spektroprojektori esemeklaasile ning raua spektri atlase planšettide kasutamisel määratakse kindlaks väljavaliitud spektrijoonte asukoht spektrograafi skaalal. Saadud andmed kantakse töö protokollis olevasse ta-

belisse (tabeli 3.2.1 parempoolne osa). Tabeli andmete põhjal koostatakse järgmine graafik: spektrograafi skaala lugem mm - lainepikkus Å (ordinaatteljel mõõdus 100 Å - 10 mm).

Raua spektri atlase puudumisel (dispersioonikõvera koostamisel spektrijoonte abil alumiiniumi, vase, tsingi ja räni spektritest) kasutatakse spektrograafi atlasi [13]. Analoo-giliselt ülalkirjeldatule valitakse spektrijooned selle atlase planšettidelt, kusjuures võib kasutada spektrijooni nii alumiiniumi, vase, tsingi kui ka räni spektritest. Väljavalitud spektrijoonte täpsed lainepikkused kantakse töö protokollis tabeli vasakpoolsesse ossa (analoo-giliselt tabeliga 3.2.1). Fotoplaad, millele on fotografeeritud spektrograafi skaala ja raua, alumiiniumi, vase, tsingi ning räni spektrid, viiakse spektroprojektori esemeklaasile. Raua spektrile toetudes otsitakse planšettide abil üles tabelis märgitud spektrijooned spektroprojektori ekraanil ning määratakse kindlaks nende asukoht spektrograafi skaalal. Saadud andmed kantakse töö protokollis tabeli parempoolsesse ossa. Tabeli andmete põhjal koostatakse graafik analoo-giliselt eelmise väriandiga.

Spektrograafi dispersioonikõvera võib koostada ka selliselt, et spektrograafi skaala lugemil asemel võib kanda abstsissiteljele väljavalitud spektrijoonte tsentrite vahelise kauguse (mm). Spektrijoonte asukoha kindlaksmääramise asemel spektrograafi skaalal mõõdetakse siis spektroprojektori ekraanil nende vahekaugused (mm), mis jagatakse 20-ga.

3.3. Fotoplaadi tunnuskovera koostamine [1, lk. 85-88; 91-92; 2, lk. 44-50; 57-61], [7, lk. 64-68; 8, lk. 33-35; 9, lk. 54-57; [2, 13].

3.3.1. Töö ülesanne. Tunnuskovera koostamine antud fotoplaadile. Tutvumine fotoplaadi tumenemise mõõtmise (fotomeetrimise) tehnikaga.

3.3.2. Teoreetiline osa. Peale fotoplaadi töötlemist (ilmutamist ja kinnitamist) saadakse fotoplaadil kiirgusspektri negatiiv - need spektrijooned, mis omasid suuremat intensiivsust, on tumedamad, ning vastupidi. Seega on kiirgusspektrite fotograafilisel registreerimisel spektrijoonte intensiiv-

suse mõõduks (analüütiliseks signaaliks) fotoplaadi tumenemine.

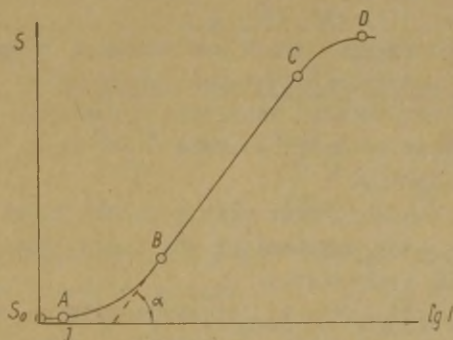
Fotoplaadi tumenemist (S) mõõdetakse valguse neeldumise järgi ja seda väljendatakse analoogiliselt optilise tihedusega lahuste puhul (molekulaarspektraalanalüüs):

$$S = \lg \frac{I_0}{I_t},$$

kus  $I_0$  - tumenemise mõõtmisel fotoplaadi tumenemata kohta läbinud valguse intensiivsus,

$I_t$  - tumenemise mõõtmisel fotoplaadi tumenenud kohta läbinud valguse intensiivsus.

Fotoplaadi tumenemine sõltub fotoplaadile langenud valguse hulgast, mis on võrdeline fotoplaadile langenud valguse intensiivsusega ( $I$ )\*, aga ka fotoemulsiooni tüübist, ilmutamistingimustest, ilmuti ja kinniti koostisest ning fotoplaadile langenud valguse lainepikkusest. Seetõttu leitakse fotoplaadi tumenemise sõltuvus fotoplaadile langenud valguse hulgast alati eksperimentaalselt ning antakse graafiliselt koordinaatides  $\lg I - S$  fotoplaadi tunnuskõverana. Fotoplaadi tunnuskõver on toodud joonisel 3.3.1 ning sellelt saab leida mitmed antud fotoplaadi iseloomustavad näitajad.



Joon. 3.3.1. Fotoplaadi tunnuskõver

\* Aatomiemissioonspektraalanalüüsi puhul on selleks spektrijoonte intensiivsus aatomite kiirgusspektritest.



Alumises osas kulgeb fotoplaadi tunnuskõver paralleelselt abstsissteljega ning määrab fotoplaadile tekkiiva üldise fooni (loori) tumenemise  $S_0$  väärtuse. Sellele järgneb fotoplaadi alavalgustuse piirkond (lõik AB), milles tumenemine ei suurene lineaarselt valguse intensiivsuse logaritmi suurenedes. Lineaarne sõltuvus fotoplaadi tumenemise ja fotoplaadile langenud valguse intensiivsuse logaritmi vahel valitseb ainult fotoplaadi normaalse tumenemise piirkonnas (lõik BC), millele järgneb ülevalgustuse piirkond (lõik CD), kus see uuesti kaob. Analüüside tegemise seisukohast on äärmiselt vajalik normaalse tumenemise piirkonna teadmine, mida saab leida fotoplaadi tunnuskõvera abil. Mitte väiksema tähtsusega ei ole fotoplaadi kontrastsusteguri ( $\gamma$ ) teadmine, mille saab leida tunnuskõvera sirge osa tõusunurga  $\alpha$  kaudu ( $\gamma = \tan \alpha$ ). Tunnuskõvera sirge osa pikendamisel lõikumiseni abstsissteljega saab leida antud fotoplaadi inertsuse  $J$ . Tunnuskõveralt saab välja lugeda ka analüüside tegemisel kasutatava põhilise seose - fotoplaadi tumenemise ja spektri joone intensiivsuse vahe. Kuna

$$\gamma = \tan \alpha = \frac{S}{\lg I - J},$$

siis

$$S = \gamma \lg I - \gamma J.$$

Fotoplaadi tunnuskõverat tuleb kasutada aga kõige sagedamini kvantitatiivse aatomiemissioonspektraalanalüüsi läbiviimisel (fooni mõju kõrvaldamiseks kaliibrimisgraafikute koostamisel ning tumenemistelt intensiivsustele üleminekuks töötamisel püsivgraafiku meetodil).

Fotoplaadi tunnuskõverat võib koostada kahel meetodil: kas astmelise nõrgendaja kasutamisel või teatud kindlate spektri joonte abil raua spektrist.

Esimese meetodi kohaselt fotografeeritakse raua spekter läbi 9-astmelise nõrgendaja. Fotoplaadil on siis iga spektri joon spektrograafi pilu kõrguse ulatudes jaotatud 9 erineva tumenemisega astmeks (1. ja 9. aste omavad ühesuguse tumenemise) sõltuvalt astmelise nõrgendaja üksikute astmete läbilaskvusest. Valides vajalikus spektri piirkonnas kolm erinevate tumenemistega spektri joont, mõõdetakse mikrofotomeetri

abil nende spektrijoonte üksikute astmete tumenemised, mis kantakse tunnuskõvera koostamisel koos astmelise nõrgenda- ja passiandmetest võetud vastavate astmete läbilaskvuslogaritmi väärtustega graafikule. Kõige väiksema ja kõige suurema tumenemisega spektrijoonte abil saadud graafikud kantakse keskmise tumenemisega spektrijoone abil saadud graafikule.

Teise meetodi kohaselt fotografeeritakse kolm raua spektrit erinevate ekspositsiooniaegadega ilma astmelise nõrgendaja kasutamiseta. Kuna raua spektris on teada homoloogiliste spektrijoonte rühmad, milles üksikute spektrijoonte suhtelised intensiivsused on määratud, siis võib fotoplaadi tunnuskõvera koostada nendele spektrijoontele vastavate tumenemiste järgi. Tabelis 3.3.1 on toodud üks fotoplaadi tunnuskõvera koostamiseks kasutatav homoloogiliste spektrijoonte rühm raua spektrist, koos nendele spektrijoontele vastavate intensiivsuste logaritmide väärtustega.

T a b e l 3.3.1

Fotoplaadi tunnuskõvera koostamiseks  
kasutatavad spektrijooned raua spektris

Lainepikkus Å	lgI	Lainepikkus Å	lgI
3153,2	0,50	3205,3	1,00
3157,8	0,57	3200,4	1,08
3157,0	0,70	3222,0	1,45
3160,6	0,76	3225,7	1,56

Seega mõõdetakse fotoplaadi tunnuskõvera koostamisel teise meetodi kohaselt tabelis 3.3.1 toodud spektrijoonte tumenemised kolmes erinevate ekspositsiooniaegadega fotografeeritud raua spektris ning kantakse koos samas tabelis toodud intensiivsuste logaritmide väärtustega graafikule. Kõige väiksema ja kõige suurema ekspositsioonijaga fotografeeritud raua spektrite alusel saadud graafikud kantakse keskmise ekspositsioonijaga fotografeeritud raua spektri alusel saadud graafikule.

### 3.3.3. Töö teostamine.

V a j a l i k u d a p a r a a d i d , m a t e r j a l i d j a t ö ö v a h e n d i d . S a m a d , m i s t ö ö s 3.1. Fotoplaadi tunnuskõvera koostamisel astmelise nõrgendaja meetodil tuleb lisaks sellele kasutada 9-astmelist nõrgendajat ning mõlema meetodi puhul fotoplaadi tumenemise mõõtmiseks mikrofotomeetrit  $M\Phi -2$  või  $M\Phi -4$ .

S p e k r i t e f o t o g r a f e e r i m i s e t i n g i m u s e d o n f o t o p l a a d i t u n n u s k õ v e r a k o o s t a m i s e l h o m o l o o g i l i s t e s p e k t r i j o o n t e k a s u t a m i s e l r a u a s p e k t r i s t s a m a d , m i s t ö ö s 3.1. Astmelise nõrgendaja meetodi puhul on erinevuseks, et spektrograafi pilu laiuks võetakse 0,024 mm ja pilu ette asetatakse 9-astmeline nõrgendaja.

S p e k t r i t e f o t o g r a f e e r i m i n e . Spektrograafi kasseti viiakse praktikumi juhendaja antud fotoplaad, asetades selle nii, et fotoplaadi parem äär oleks 4 cm kaugusel kasseti paremast äärest. Olenevalt kasutatavast meetodist viiakse fotoplaadiga varustatud ja spektrograafi külge kinnitatud kassett kas asendisse "20 mm" kasseti skaala järgi (astmelise nõrgendaja meetod) või asendisse "40 mm" kasseti skaala järgi (homoloogiliste spektrijoonte meetod). Mõlema meetodi puhul fotografeeritakse raua spekter kolme erineva ekspositsiooniga: 5, 10 ja 15 s. Seejuures tuleb astmelise nõrgendaja kasutamisel nihutada spektrograafi kasseti iga võtte järel 15 mm võrra. Enne spektrite fotografeerimist tuleb tingimata kontrollida kondensorsüsteemi läätsede õiget asendit ja spektrograafi pilu ühtlast valgustatust (töö 3.1).

F o t o p l a a d i t u n n u s k õ v e r a k o o s t a m i n e a s t m e l i s e n õ r g e n d a j a m e e t o d i l . Ilmuti- ja kinnitilahustega töödeldud ning kuivatatud fotoplaad asetatakse spektroprojektori esemeklaasile. Planšettide kasutamisel raua spektri atlasest [12] või spektrograafi atlasest [13] otsitakse kolmest fotografeeritud raua spektrist üles järgmiste lainepikkustega spektrijooned: 2887,8 Å, 2912,2 Å ja kaksikjoon 2929,0 Å/2929,12 Å. Need spektrijooned peavad olema visuaalsel vaatlusel



erinevate tumenemistega. Fotometreerimiseks valitakse spektri-jooned sellest raua spektrist, milles need on paremini jaotatud astmeteks.

Järgnevalt viiakse fotoplaat mikrofotomeetri esemeklaasile (emulsiooniga üles). Plaat kinnitatakse ja fokuseeritakse. Reguleeritakse valgustuspilu laius ja fokuseeritakse see. Mõõtepilu laiuseks valitakse  $1/3$  spektri-joone kujutise laiusest (0,20 mm, kui spektrograafi pilu laius moodustas 0,024 mm). Mõõtepilu kõrguseks võetakse tavaliselt  $3/4$  fotomeetritava spektri-joone või selle teatud astme kõrgusest.

Tumenemiste mõõtmist fotoplaadil (fotomeetrimist) võib alustada pärast 15 minuti möödumist mikrofotomeetri lambi sisselülitamisest. Fotomeetrimisel kasutatakse tumenemiste skaalat ( $0-\infty$ ). Seejuures tuleb kontrollida, et lugemite ekraanil asetsev osuti oleks väljalülitatud fotoelemendi puhul täpselt skaala lugemil  $\infty$  (kui ei ole, siis viia skaala lugem  $\infty$  - osuti alla). Sisselülitatud fotoelemendi puhul viiakse aga selle osuti alla skaala lugem "0" uuritava fotoplaadi spektrita osa kohal (fotoplaadi üldise fooni ehk loori tumenemise mõju kõrvaldamiseks). Fotomeetritavate spektri-joonte üks või teine aste viiakse peaaegu mõõtepilu alla. Lülitatakse sisse fotoelement ning spektri-joone fotomeetritav aste nihutatakse mõõtepilu alt läbi, võttes samaaegselt lugemite ekraanilt skaala maksimaalse lugemi. Kõigi spektri-joonte iga fotomeetritava astme kohta võetakse 5-6 lugemit, millest arvutatakse nende keskmine väärtus. Skaala lugemid tuleb ülesmärkimisel jagada sajaga.

Fotomeetrimise tulemused kantakse tabelisse, mis peab sisaldama ka astmelise nõrgendaja passiandmeid (tabel 3.3.2).

## Potomeetrimise tulemused

Astmelise nõrgenda- ja astme nr.	Üksikute astmete läbilaskvuse logaritm $\lg T$	Üksikutele astmetele vastav tumenemiste keskmine väärtus, $\bar{S}$		
		$\bar{S}_1 = 2887,8$	$\bar{S}_2 = 2912,2$	$\bar{S}_3 = 2929,07$ 2929,12 A
1.	2,00			
2.	1,81			
3.	1,59			
4.	1,39			
5.	1,20			
6.	1,06			
7.	0,86			
8.	0,68			
9.	2,00			

Tabeli andmete põhjal koostatakse graafikud: leitud tume-  
nemise väärtused (ordinaatteljele mõõdus 0,1 S/10 mm)-ast-  
melise nõrgendaja astmete läbilaskvuse logaritm (mõõdus  
0,1  $\lg T = 0,1 \lg I/10 \text{ mm}$ ). Esimese ja kolmanda spektrijoone  
abil saadud graafikuid kantakse teise spektrijoone abil saa-  
dud graafikule.

\*Astmelise nõrgendaja teatud astme läbilaskvus ( $T$ ) väljen-  
dub järgmiselt:

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100,$$
kus  $I_0$  - selle astmele  $I_0$  langenud valguse intensiivsus;  
 $I$  - seda astet läbinud valguse intensiivsus (fotoplaa-  
dile langenud valguse intensiivsus).

Kuna astmelise nõrgendaja kõikidele astmetele langeb ühe-  
suguse intensiivsusega valgus, siis võib fotoplaadi tunnus-  
kövera koostamisel kanda fotoplaadile langenud valguse inten-  
siivsuse logaritmi asemel abtsisstelljale üksikute astmete lä-  
bilaskvuse logaritmi väärtused.

Fotoplaadi tunnuskõvera koostamine homoloogiliste spektrijoonte rühma alusel raua spektrist. Kolmest erineva ekspositsioonijaga fotografeeritud raua spektrist otsitakse spektroprojektori abil üles tabelis 3.3.1 toodud spektrijooned. Töö lihtsustamiseks tähistatakse joonte asukoht fotoplaadil (nende kohale tehakse fotoemulsioonile tindiga märk). Analoogiliselt eespoolkirjeldatuga mõõdetakse mikrofotomeetri abil nende spektrijoonte tunnemised. Iga fotomeetritava spektrijoone kohta võetakse samuti 5 - 6 lugemit ning arvutatakse nende keskmine väärtus. Fotomeetrimise tulemuste ja tabelis 3.3.1 toodud intensiivsuste logaritmide väärtuste alusel koostatakse analoogiliselt eelmise meetodiga kolm graafikut. Kõige väiksema ja kõige suurema ekspositsioonijaga fotografeeritud spektrite alusel saadud graafikud kantakse keskmise ekspositsioonijaga fotografeeritud spektri alusel saadud graafikule.

Ühel või teisel meetodil koostatud fotoplaadi tunnuskõvera abil tuleb leida uuritud fotoplaati iseloomustava kontrastsusteguri  $\gamma$  väärtus.

3.4. Kvalitatiivne aatomiemis-  
sioonspektraalanalüüs [1, lk. 92-99]; [2, lk. 97-105]; [7, lk. 71-75]; [8, lk. 40-46]; [9, lk. 57-63]; [13, 14].

3.4.1. Töö ülesanne. Tutvumine kvalitatiivse aatomiemis-  
sioonspektraalanalüüsi meetoditega ning analüüsitavate proo-  
vide (kompaktsed metallilised proovid, pulbrilised proovid  
ja lahused) ergastusallikasse viimise võtetega. Kvalitatiiv-  
se analüüsi läbiviimine spektrijoonte atlaste abil.

3.4.2. Teoreetiline osa. Kvalitatiivset analüüsi aatomi-  
te kiirgusspektrite alusel võib läbi viia mitmel meetodil,  
millest lihtsamad on kvalitatiivne analüüs spektrograafi dis-  
persioonikõvera abil ja võrdlusspektrite meetod.

Kui eelnevalt on antud spektrograafi koostatud disper-  
sioonikõver koordinaatidega spektrograafi skaala lugem mm -  
+ lainepikkus Å (töö 3.2), siis mõnelgi juhul on kvalita-  
tiivse analüüsi tegemiseks küllaldane spektrograafi skaala



ja selle kohale analüüsitavate proovide spektrite fotografeerimine. Spektrijoonte lainepikkused analüüsitavate proovide spektrites määratakse siis kindlaks skaala lugemi kaudu dispersioonikõvera abil ning spektrijoonte tabelitest vaadatakse, millistele elementidele need kuuluvad.

Võrdlusspektrite meetodil fotografeeritakse analüüsitavate proovide spektrite kohale nende elementide spektrid, mille olemasolu tahetakse analüüsitavates proovides kindlaks teha. Võrdlusspektrid fotografeeritakse väikese ekspositsiooniga (2 - 3 s), et ilmuksid ainult viimased spektrijooned. Seejuures kasutatakse uuritavate elementide puhtaid sooli. Spektrite vaatlemisel spektroprojektori abil tehakse kindlaks, milliste elementide spektrijooned esinevad analüüsitavate proovide spektrites.

Spektrijoonte lainepikkused analüüsitavate proovide spektrites võib kindlaks määrata ka mingi tuntud spektri (tavaliselt raua spektri) ja mõõtemikroskoobi abil. Kvalitatiivseks analüüsiks fotografeeritakse sellel juhul analüüsitavate proovide spektrid raua spektrite kohale. Spektrijoonte lainepikkuste kindlakstegemiseks analüüsitavate proovide spektrites valitakse spektrijooned raua spektrist, mis asuvad ühel ja teisel pool uuritavaid spektrijooni, kuid nende vahetus läheduses. Mõõtemikroskoobi abil mõõdetakse vahekaugused esimesest tuntud spektrijoonest  $\lambda_1$  uuritava spektrijooneni  $\lambda_x$  ja teise tuntud spektrijooneni  $\lambda_2$ . Uuritava spektrijoonel lainepikkus arvutatakse järgmise valemi abil:

$$\lambda_x = \lambda_1 + (\lambda_2 - \lambda_1) \frac{dx}{d}$$

kus  $dx$  - vahekaugus esimesest tuntud spektrijoonest uuritava spektrijooneni mm,

$d$  - vahekaugus esimesest tuntud spektrijoonest teise tuntud spektrijooneni mm.

Mõõtemikroskoop võimaldab mõõta vahekaugusi fotoplaadil täpsusega 0,1 mm. Kui spektrograafi joondispersioon moodustab 10 Å/mm, siis uuritavate spektrijoonte lainepikkused saadakse täpsusega 0,1 Å. See täpsus on küll suurem sellest, mis saadakse dispersioonikõvera abil, kuid jääb väikeseks keerulisemate spektrite uurimisel. Spektrijoonte tabelitest

[14] on näha, et paljude spektrijoonte lainepikkuste vahe on väiksem kui 0,1 Å. Ka on kvalitatiivne analüüs spektrijoonte vahekauguste mõõtmisel liiga töömahukas.

Tavaliselt kasutatakse kvalitatiivse analüüsi tegemisel spektraalatlatasi. Need kujutavad endast fotosid teatud kindlal spektraalaparaadil saadud raua spektrist, mille all on toodud lainepikkuste skaala ning mille kohal ülal on ära toodud elementide intensiivsemate spektrijoonte asendid raua spektri suhtes. Analüüsides tegemiseks fotografeeritakse raua spekter ning selle kohale üles analüüsitava proovi spekter. Kui fotoplaat on asetatud spektriprojektori esemeklaasile, saadakse ekraanil spektrid 20 korda suurendatult, millegakooskõlas on ka atlase suurendus. Asetades raua spektri osa ühel või teisel atlase planšetil fotoplaadilt projekteeritud raua spektri vastavale osale spektroprojektori ekraanil, leitakse, milliste elementide spektrijooned leiduvad analüüsitava proovi spektris. Eelnevalt peab tundma iseloomulikke spektrijoonte gruppe raua spektris (töö 3.1).

Analüüsitavad proovid viiakse ergastusallikasse tavaliselt aurustamisel grafiitelektroodi otsa tehtud süvendist (pulbrilised proovid). Ülemiseks elektroodiks võetakse siis koonilise otsaga grafiitvarras. Kui analüüsitavaks prooviks on sobivate mõõtmega metallvarras või metalldetail, võib selle enda võtta alumiseks elektroodiks, kasutades ülemise elektroodina ikkagi koonilise otsaga grafiitvarrast. Lahuste analüüsiks kasutatakse alumise grafiitelektroodi juures mitmesuguseid pihusteid ja abiseadmeid, kuid lihtsamal juhul võib analüüsitavat lahust kanda tilgapipeti abil eelnevalt kuumaksatud grafiitelektroodi süvendisse ning lülitada ergastusallikas tööle peale lahusti aurustumist.

#### 3.4.3. Töö teostamine.

V a j a l i k u d   a p a r a a d i d ,   m a t e r j a -  
l i d   j a   t ö ö   v a h e n d i d . Samad, mis töös 3.1. Grafiitelektroodid valmistatakse ette töös 3.2 antud mõõtmete kohaselt. Analüüsitavad proovid antakse praktikumi juhendaja poolt.

Spektrite fotografeerimise tingimused. Samad, mis töös 3.1.

Spektrite fotografeerimine. Spektrograafi kasseti viiakse fotoplaat, asetades selle nii, et fotoplaadi parem äär oleks 4 cm kaugusel kasseti paremast äärest. Fotoplaadiga varustatud ja spektrograafi külge kinnitatud kassett viiakse asendisse "40" mm kasseti skaala järgi.

Spektrid fotografeeritakse järgmises järjekorras: 1) raua spekter ekspositsioonijaga 8 s, 2) analüüsitava proovi spekter ekspositsioonijaga 15 s ja 3) analüüsitava proovi spekter ekspositsioonijaga 30 s. Seejuures tuleb peale raua spektri fotografeerimist tingimata vahetada ka ülemine grafiitelektrood.

Järgmiste analüüsitavate proovide puhul tuleb fotografeerida nende spektrite alla uuesti raua spekter.

Peale spektrite fotografeerimist töödeldakse fotoplaat ja kuivatatakse (töö 3.1).

Spektrite dešifreerimine. Fotoplaat asetatakse spektroprojektori esemeklaasile. Atlasse planšetid viiakse kordamööda iseloomulike spektrijoonte gruppide abil raua spektris spektroprojektori ekraanile projekteeritud raua spektrile (alustades planšetist nr. 8) ja leitakse, milliste elementide spektrijooned on analüüsitava proovi spektris.

Spektrite dešifreerimise tulemused kantakse tabelisse järgmise vormi kohaselt (tabel 3.4.1).

Tabel 3.4.1

Spektrite dešifreerimise tulemused

Analüüsitava proovi nimetus	Leitud spektrijoonte lainepikkused (Å) ja intensiivsused indeks	Märkused
Metallvarras	Pb <sup>8R</sup> 2833,1 Sn <sup>6</sup> 2850,6	Intensiivne joon Väikese intensiivsusega joon



Kui peale spektrite dešifreerimist leiti mõnele elemendile ainult 1 või 2 spektrijoont, millel on väike intensiivsuseindeks, tuleb nende elementide sisaldumist analüüsitava proovis veelkord kontrollida. Mõnikord on seda lihtne teha ainult spektrijoonte tabelite [14] abil. Kui analüüsitava proovi spektrest leiti näiteks mitmete mangaani spektrijoonte olemasolul ka molübdeeni spektrijoon  $\text{Mo}^4$  2898,65 Å, siis spektrijoonte tabelitest on kohe näha, et samale lainepikkusele langeb ka mangaani spektrijoon  $\text{Mn}^4$  2898,6 Å ja molübdeeni sisaldumisest analüüsitavas proovis ei saa olla juttu. Alati kehtib aga see, et väikese intensiivsuseindeksi väärtusega spektrijooned korral peavad esinema ka kõige suurema intensiivsuseindeksiga (9 ja 10) spektrijooned, nn viimased jooned, näiteks molübdeeni puhul  $\text{Mo}^{9R}$  3132,59 Å ja  $\text{Mo}^{9R}$  3170,35 Å. Seega, täpsemaks kontrolliks tuleb kasutada viimaseid jooni, mis leitakse atlase juurde kuuluvatest tabelitest.

Spektrite dešifreerimisel saadud tulemuste alusel tuleb näidata proovis leiduvad põhikomponendid ja lisandid.

3.5. Silikaadi analüüs spektrijoonte ilmumise meetodil [1, lk. 99-102; 2, lk. 136-140; 3, 15].

3.5.1. Töö ülesanne. Tutvumine poolkvantitatiivse aatomiemissioonspektraalanalüüsi meetoditega. Silikaadi poolkvantitatiivne analüüs M.M. Kleri tabelite alusel.

3.5.2. Teoreetiline osa. Analüüsitava proovi ligikaudse koostise kindlaksmääramiseks kasutatakse mitmeid poolkvantitatiivse aatomiemissioonspektraalanalüüsi meetodeid: võrdlusspektrite meetod, astmelise nõrgendaja meetod, homoloogiliste paaride meetod ja spektrijoonte ilmumise meetod. Nendest universaalsemaks ja levinumaks on viimane, võimaldades määrata nii analüüsitava proovi põhikomponentide kui ka lisandite ligikaudset sisaldust.

Spektrijoonte ilmumise meetod põhineb sellel, et määratava elemendi erinevate kontsentratsioonide puhul analüüsitavates proovides on sellele elemendile vastavate spektrijoonte arv ning intensiivsus analüüsitavate proovide spekt-

rites erinev. Väikeste kontsentratsioonide puhul on spektris näha ainult kõige intensiivsemad jooned (viimased jooned). Kontsentratsioonide suurenemisel hakkavad spektrisse ilmuma ka teised väiksema intensiivsusega spektrijooned.

Spektrijoonte intensiivsust väljendatakse mitmesuguste skaalade alusel. Antud meetodi puhul on lihtsam kasutada 10-ühikulist skaalat. Selle skaala kohaselt on kõige intensiivsemad spektrijooned, mis ilmuvad spektrisse elementide väga väikestel kontsentratsioonidel, tähistatud indeksiga 10. Suurematel kontsentratsioonidel spektrisse ilmuvad spektrijooned on tähistatud väiksemate indeksitega. Kui varem on koostatud tabelid, milles on toodud spektrijoonte intensiivsusi indeksid ning kontsentratsioonid, mille puhul ühe või teise intensiivsusi indeksiga spektrijooned spektrisse ilmuvad, saab peale spektrite dešifreerimist elemendi ligikaudse kontsentratsiooni kätte dešifreerimisel leitud kõige väiksema intensiivsusi indeksiga spektrijoonele vastava indeksi arvulise väärtuse kaudu.

Tuleb aga silmas pidada, et spektrijoonte intensiivsus ja nende arv spektris sõltuvad peale määratava elemendi kontsentratsiooni analüüsitavas proovis veel mitmetest teistest teguritest (põhiliselt ergastustingimustest ja analüüsitava proovi üldisest koostisest). Seega on kõik varem koostatud tabelid kehtivad ainult teatud kindlatel ergastustingimustel ja ainult sama tüüpi üldise koostisega proovide puhul. Silikaatide analüüsiks ettenähtud tabelite abil ei saa teha metallisulamite analüüsi.

Silikaatsete mineraalide analüüsiks on enamsobivamateks M.M. Kleri koostatud tabelid [15]. Tabelid on ette nähtud 63 elemendi määramiseks spektrite ergastamisel vahelduvvoolu kaarlahenduses ning spektraalaparaadina spektrograafi МСН -22, МСН -28 või МСН -30 kasutamisel.

### 3.5.3. Töö teostamine.

V a j a l i k u d   a p a r a a d i d ,   m a t e r j a -  
l i d   j a   t ö ö v a h e n d i d . Samad, mis töös 3.1.  
Grafiitelektroodid valmistatakse ette töös 3.2 antud mõõt-  
mete kohaselt. Analüüsitavad proovid antakse praktikumi ju-  
hendaja poolt.

Spektrite fotografeerimise tingimused. Samad, mis töös 3.1.

Spektrite fotografeerimine. Sama, mis töös 3.4.

Analüüside tegemine. Analüüsideks määratakse proovides ainult praktikumi juhendaja poolt näidatud elementide kontsentratsioonid. Kasutades M.M. Kleri tabeleid ja spektrograafi atlase [13] juurde kuuluvaid tabeleid, valitakse kõigepealt välja spektrijooned analüüside tegemiseks. Väljavalitud spektrijooned kantakse tabelisse järgmise vormi kohaselt (tabel 3.5.1).

Tabel 3.5.1

Spektrijooned analüüside tegemiseks

Määratav element (Al)		Määratav element (Ti)	
Intensiiv-	Vastava spektri-	Intensiiv-	Vastava spektri-
susindeks	joone lainepikkus	susindeks	joone lainepikkus
	Å		Å
10	-	10	-
9	3092,7	9	3078,6; 3088,0
8	3082,2	8	
7		7	
6		6	
5		5	
4		4	
3		3	
2		2	
1		1	

Spektrijoonte valikul tuleb arvestada, et fotoplaadil on ainult spektriosa lainepikkuste vahemikus 2370 - 3300 Å. Seetõttu ei ole mõtet valida neid spektrijooni, mis selles lainepikkuste vahemikus ei asetse, näit. Al<sup>10</sup> 3961,5 Å. Ka tuleb võimaluse korral valida kaks ühesuguse intensiivsuse indeksiga spektrijoont.

Peale vajalike spektrijoonte väljavalimist asetatakse fotoplaat spektroprojektori esemeklaasile. Otsitakse üles väl-



javalitud spektrijooned atlase plansettidel ja rauda spektrile toetudes kontrollitakse nende esinemist analüüsitava proovide spektrites, alustades kõige suuremate intensiivsusiindeksitega spektrijoontest. Analüüsitava proovi spektris leitud spektrijooned märgitakse tabelis 3.5.1. Määratavate elementide ligikaudsed kontsentratsioonid analüüsivates proovides leitakse tabelist 3.5.2 nende intensiivsusiindeksite alusel, mis analüüsitava proovi spektrist leitud spektrijoonete puhul on kõige väiksemad.

T a b e l 3.5.2

Spektrijoonete intensiivsusiindeksitele  
vastavad ligikaudsed kontsentratsioonid silikaatide  
analüüsil \*

Spektrijoonete intensiivsusiindeks kümne ühikulise skaala alusel	Elementide ligikaudne kontsentratsioon silikaadis %
1	10 ja rohkem
2	3
3	1
4	0,3
5	0,1
6	0,03
7	0,01
8	0,003
9	0,001

\* Ergastusallikaks vahelduvvoolu kaarlahendus.

3.6. Legeerivate lisandite määramine terases fotomeetrilise interpoleerimise meetodil [1, lk.112-113]; [2, lk.106-109; 115-117]; [7, lk.44-49; 75-77]; [9, 73-75]; [3].

3.6.1. Töö ülesanne. Tutvumine fotomeetrilise interpoleerimise meetodi olemusega. Ühe või mitme legeeriva lisandi määramine terases.

3.6.2. Teoreetiline osa. Fotomeetrilise interpoleerimise meetod kuulub küll poolkvantitatiivsete aatomiemissioonspektraalanalüüsi meetodite hulka (analüütilise signaali suurus arvutatakse tulemustest, mis saadakse spektrite visuaalsel vaatlusel), kuid spektrijoonte suhtelise intensiivsuse kasutamine analüütilise signaalina ning etalonide kasutamine kaliibrimisgraafiku koostamiseks lähendavad selle meetodi kvantitatiivsetele aatomiemissioonspektraalanalüüsi meetoditele. Seega saadakse antud meetodi rakendamisel analüüsides läbiviimise suure kiiruse kõrval ka küllaltki suur määramiste täpsus.

Spektrijoonte intensiivsust aatomite kiirgusspektrites võib väljendada järgmise lihtsustatud võrrandiga:

$$I = A' \cdot C' \cdot e^{-\frac{E}{kT}}$$

kus I - spektrijoone intensiivsus,

A'- antud spektrijoont iseloomustav konstantne suurus,

C'- aatomite kontsentratsioon ergastusallikas,

e - naturaallogaritmi alus,

E - antud spektrijoonele vastav ergastuspotentsiaal,

k - Boltzmanni konstant,

T - ergastusallika absoluutne temperatuur.

Kui spektrite ergastamist oleks võimalik läbi viia konstantsel temperatuuril, kehtiks spektrijoone intensiivsuse ja määratava elemendi kontsentratsiooni vahel analüüsitavas proovis lihtne lineaarne sõltuvus:

$$I = a \cdot C,$$

kus a - analüüsitavat proovi, spektrijoont ja ergastamistingimusi iseloomustav konstantne suurus,

C - määratava elemendi kontsentratsioon analüüsitavas proovis.

Tegelikult on aga ergastusallika temperatuur halvasti stabiliseeritav. Ergastusallika temperatuuri kõikumiste mõju kõrvaldamiseks spektrijoonte intensiivsusele on lihtsam mõõta määratava elemendi teatud spektrijoone intensiivsust mingi teise sobivalt valitud võrdlusjoone suhtes (mõõta kahe spektrijoone suhtelist intensiivsust). Võrdlusjooneks valitakse tavaliselt teatud spektrijoon analüüsitava proovi põhikomponendi spektrist. Mõningal juhul aga ka analüüsitava proovi ja etalonidesse ühesugustes hulkades spetsiaalselt sisseviidud elemendi (võrdluselemendi) spektrist. Võrdluselementi nimetatakse ka sisestandardiks, analüüside läbiviimiseks valitud joontepaari aga analüütiliseks paariks ehk homoloogiliseks paariks.

Analüüside tegemiseks valitud joontepaari puhul peavad olema täidetud järgmised tingimused.

1. Võrdlusjoone intensiivsus ei või sõltuda määratava elemendi kontsentratsioonist.

2. Mõlema spektrijoone ergastuspotentsiaalid peavad olema võrdsed, või äärmisel juhul ei või nende vahe ületada 1 eV. See kõrvaldab temperatuuri mõju nende spektrijoonte suhtelisele intensiivsusele.

3. Mõlema spektrijoone lainepikkused peavad olema küllaldaselt lähedased (nende lainepikkuste vahe ei või olla suurem kui 100 Å).

4. Nende spektrijoonte intensiivsused ei või erineda enam kui kümme korda.

5. Mõlemad jooned peavad kuuluma kas neutraalsetele aatomitele või ioonidele ühesuguse ionisatsioonistmega.

Kasutades analüütilise paari suhtelist intensiivsust kehtib selle ja määratava elemendi kontsentratsiooni vahel analüüsitavas proovis järgmine võrrand:

$$\lg \frac{I_a}{I_v} = b \lg C + \lg A,$$

kus  $I_a$  - määratava elemendi spektrijoone intensiivsus,  
 $I_v$  - võrdluselemendi spektrijoone intensiivsus,



b - omaneelduvustegur\*,

C - määratava elemendi kontsentratsioon analüüsitavas proovis,

A - konstantne suurus.

Selle võrrandi alusel võib koostada kalibrimisgraafiku koordinaatides:

$\lg C - \lg \frac{I_a}{I_v}$ , mille puhul  $\lg \frac{I_a}{I_v}$  on analüütiliseks signaa-

liks. Kalibrimisgraafik koostatakse spektraalanalüüsi etalonide kasutamisel, milles määratava elemendi täpne kontsentratsioon on teada ja mis oma koostise, struktuuri ja isegi kuju poolest peavad täpselt vastama analüüsitavatele proovidele.

Spektrijoonte suhtelise intensiivsuse logaritmi kindlaksmääramisel fotomeetrilise interpoleerimise meetodil võetakse aluseks, et kahe spektrijoone intensiivsused on võrdsed nende tumenemiste võrdsuse puhul fotoplaadil. Kui aga on tegemist kahe erineva intensiivsusega spektrijoonega, siis annavad nad fotoplaadil võrdse tumenemise, kui nende intensiivsusi vähendada teatud arvude  $p_1$ - ja  $p_2$ -kordselt. Antud meetodi puhul vähendatakse spektrijoonte intensiivsusi 9-stmelise nõrgendaja abil, mis asetatakse spektrograafi pilu ette. Saadavas spektris on siis kõik spektrijooned jaotatud 9-ks erineva intensiivsusega astmeks (fotoplaadil on spektrijoonte erinevate intensiivsustega astmed erinevate tumenemistega). Analüütilist paari moodustavaid spektrijooni vaadeldakse spektroprojektori ekraanil ja võttes aluseks ühe keskmise tumenemisega astme määratava elemendi spektrijoonel ( $S_a$ ), leitakse, millise astme tumenemisega on see võrdne võrdluselemendi spektrijoonel ( $S_v$ ).

Kasutades töös 3.3 toodud seost fotoplaadi tumenemise ja

---

\* Ergastusallika konstantsel temperatuuril kehtib spektrijoone intensiivsuse (I) ja määratava elemendi kontsentratsiooni vahel analüüsitavas proovis (C) lineaarne sõltuvus ainult väga väikeses kontsentratsioonide piirkonnas. Tegelikult on see sõltuvus keerulisem:  $I = a \cdot C^b$ , kus b - omaneelduvustegur.

seada esilekutsunud spektrijoone intensiivsuse vahel, saab määratava elemendi spektrijoone ja võrdluselemendi spektrijoone väljavalitud astmete tumenemised väljendada järgmiselt:

$$S_a = \gamma \lg I_a \cdot p_a - \gamma J \text{ ja}$$

$$S_v = \gamma \lg I_v \cdot p_v - \gamma J ,$$

kus  $p_a$  ja  $p_v$  - astmelise nõrgendaja vastavate astmete läbilaskvused.

Kui väljavalitud astmete tumenemised on võrdsed ( $S_a = S_v$ ), saab spektrijoonte suhtelise intensiivsuse logaritmi arvutada astmelise nõrgendaja passiandmetest järgmiselt:

$$\lg \frac{I_a}{I_v} = \lg p_v - \lg p_a .$$

Enamikul juhtudel ei õnnestu leida määratava elemendi spektrijoone väljavalitud astmele võrdluselemendi spektrijoonele tumenemise poolest täpselt võrdset astet. Tavaliselt on määratava elemendi spektrijoone väljavalitud aste tumenemise poolest kahe võrdluselemendi spektrijoone astme vahel (ühast astmest tumenemise poolest väiksem, järgmisest astmest aga tumenemise poolest suurem). Sellisel juhul tuleb võrdluselemendi spektrijoone väljavalitud astmete tumenemiste vaheline intervall ( $S_v - S_v + 1$ ) jagada mõttes kümneks osaks ja hinnata, s.t. interpoleerida, mitmendiku osa võrra saadud tumenemiste vahelisest intervallist on siis määratava elemendi spektrijoone väljavalitud astme tumenemine  $S_a$  väiksem võrdluselemendi spektrijoonele leitud suurema tumenemisega astme tumenemisest  $S_v$ , s.o.:

$$S_a = S_v - n(S_v - S_v + 1) .$$

Spektrijoonte suhtelise intensiivsuse logaritm on nendel juhtudel arvutatav järgmise võrrandiga:

$$\lg \frac{I_a}{I_v} = \lg p_v - \lg p_a - n(\lg p_v - \lg p_v + 1) ,$$

kus  $n = 0,1 - 0,9$ .

### 3.6.3. Töö teostamine.

V a j a l i k u d   a p a r a a d i d , m a t e r j a -  
l i d   j a   t ö ö v a h e n d i d . Samad, mis töös 3.1.  
Lisaks sellele tuleb kasutada 9-astmelist nõrgendajat ja  
praktikumi juhendaja poolt antud etalonide komplekti nr. 115  
või nr. 36-6. Analüüsitavad proovid antakse samuti prakti-  
kumi juhendaja poolt. Etalonide komplekti nr. 115 saab kasu-  
tada räni, mangaani, kroomi, volframi, molübdeeni ja titaani  
määramiseks järgmiste lainepikkustega (Å) joontepaaride alu-  
sel:

Si 2506,90 - Fe 2507,90

Mn 2949,21 - Fe 2944,40

Cr 2860,92 - Fe 2845,54

W 3300,82 - Fe 3298,13

Mo 3170,35 - Fe 3178,01

Ti 3078,65 - Fe 3068,17

Etalonide komplekti nr. 36-6 saab kasutada räni, mangaani,  
nikli, molübdeeni ja vanaadiumi määramiseks, kusjuures ana-  
lüütilisteks paarideks tuleb valida järgmiste lainepikkus-  
tega (Å) spektrijooned:

Si 2516,12 - Fe 2518,10

Mn 2939,30 - Fe 2941,34

Ni 3050,82 - Fe 3055,26

Mo 3158,16 - Fe 3205,40

V 3110,71 - Fe 3116,63

S p e k t r i t e   f o t o g r a f e e r i -  
m i s e   t i n g i m u s e d . Spektrograafi pilu laiuseks  
võetakse 0,018 - 0,020 mm. Pilu ette asetatakse 9-astmeline  
nõrgendaja. Komplektis olev etalon võetakse alumiseks elekt-  
roodiks. Ülemiseks elektroodiks võetakse koonilise otsaga  
grafiitelektrood (teraviku otsa läbimõõt 1 - 2 mm). Analüü-  
sitav proov peab olema etalonidega analoogilise kujuga ning  
see võetakse samuti alumiseks elektroodiks. Pilu valgusta-  
miseks kasutatakse 3-läätsest kondensorsüsteemi lääts-  
de standardse vahekaugusega. Teise läätse ette asetatakse  
vahediafragma esimene kandiline ava laiusega 5 mm. Generaa-  
tor lülitatakse tööle kaarrežiimil voolutugevusega 3,5 A  
(etalonide komplekt nr. 115) ja 2,0 A (etalonide komplekt nr.



36-6). Mõlemal juhul avatakse spektrograafi pilu 10 s möödumisel kaarlahenduse sisselülitamisest ning eksponeeritakse 15 - 20 s (eelnevalt viia vastavatesse asenditesse releele osutid). Mõlema etalonide komplekti kasutamisel peab elektroodide otste vaheline kaugus moodustama 2,0 mm.

#### Spektrite fotografeerimine.

Spektrograafi kasseti viiakse fotoplaat, asetades selle nii, et fotoplaadi parem äär oleks 4 cm kaugusel kaseti paremast äärest. Fotoplaadiga varustatud ja spektrograafi külge kinnitatud kassett viiakse asendisse 10 mm kaseti skaala järgi. Spektrite fotografeerimist alustatakse kasutatava etalonide komplekti esimesest etalonist (näiteks nr.1151), jälgides rangelt, et sellele järgneksid teised etalonid nende numbrite järjekorras (näiteks nr. 1153 ja nr. 1154). Viimasena fotografeeritakse analüüsitava proovi spekter. Seejuures tuleb spektrograafi kasseti iga võtte järel nihutada 12 mm võrra. Enne spektrite fotografeerimist tuleb tingimata kontrollida kondensorsüsteemi läätsede õiget asendit ja spektrograafi pilu ühtlast valgustust (töö 3.1). Peale spektrite fotografeerimist töödeldakse fotoplaat ja kuivatatakse (töö 3.1).

#### Analüüsidade tegemine.

Analüüsidade tegemisel määratakse saadud proovides ainult praktikumi juhendaja poolt näidatud elementide kontsentratsioonid.

Fotoplaat asetatakse spektroprojektori esemeklaasile ja raua spektrile toetudes (raua spekter on iga etaloni ja analüüsitava proovi puhul põhikomponendi spektriiks ning selle eraldi fotografeerimist ei ole vaja) otsitakse atlase planšettide abil üles vajalikud spektrijoonte paarid. Nende juures olev spektriosa tuleb ära õppida selliselt, et need spektrijoonte paarid oleksid spektrist vabalt ülesleitavad ka ilma atlase planšettide kasutamiseta. Seejärel viiakse läbi fotomeetiline interpoleerimine vastavalt eelmises punktis kirjeldatule (p. 3.6.2), märkides iga etaloni ja analüüsitava proovi kohta saadud tulemused. Näiteks, kui määratava elemendi spektrijoonel valiti välja 4. aste ja selgus, et selle tumenemine langeb võrdluselemendi spektrijoonel 5. ja 6. astme tumenemiste vahele ning on 0,8 korda väiksem kui 5. astme tumenemine, siis kantakse see tulemus töö protokolli

järgmiselt: 4 — 5,8.

Fotomeetrilisel interpoleerimisel saadud tulemuste alusel arvutatakse igale etalonile ja analüüsitavale proovile välja analüütilist paari moodustavate spektrijoonte suhtelise intensiivsuse logaritmi väärtus. Näiteks ülaltoodud lugemi puhul tuleb  $\lg p_v$  väärtuseks võtta astmelise nõrgendaja 5. astme läbilaskvuse logaritm,  $\lg p_a$  väärtuseks astmelise nõrgendaja 4. astme läbilaskvuse logaritm,  $\lg p_{v+1}$  väärtuseks astmelise nõrgendaja 6. astme läbilaskvuse logaritm ja  $n$  väärtuseks 0,8. Astmelise nõrgendaja passilandid on toodud tabelis 3.3.2. (töö 3.3).

Etalonidele saadud tulemuste alusel koostatakse kalibri-misgraafik koordinaatides:  $\lg C - \lg \frac{I_a}{I_v}$ , kusjuures määratavate elementide kontsentratsioonid etalonides antakse praktikumi juhendaja poolt. Määratavate elementide kontsentratsioonid analüüsitavates proovides leitakse kalibri-misgraafiku abil.

3.7. Teras e analüüs kolme etaloni meetodil [1, lk. 108-110; [2, lk. 110-115; 121-124]; [9, lk. 66-68]; [13].

3.7.1. Töö ülesanne. Tutvumine kolme etaloni meetodi olumusega. Ühe või mitme lisandi määramine terases antud meetodil.

3.7.2. Teoreetiline osa. Kolme etaloni meetod on üheks põhiliseks kvantitatiivse aatomiemissioonspektraalanalüüsi meetodiks ja seda kasutatakse alati siis, kui analüüsitavate proovide arv ei ole suur (2 - 5 proovi). Analüütilise signaalina kasutatakse selle meetodi puhul analüütilist paari moodustavate spektrijoonte tumenemiste vahet  $\Delta S$ . Seejuures

$$\Delta S = S_a - S_v,$$

kus  $S_a$  - määratava elemendi spektrijoone tumenemine,

$S_v$  - võrdluselemendi spektrijoone tumenemine.

Kalibri-misgraafik koostatakse aga alati nelja etaloni kasutamisel.

Belmist tööde teoreetilises osas toodud seoste abil fotoplaadi tumenemise ja seda esilekutsunud spektrijoone intensiivsuse vahel saab näidata, et

$$\Delta S = S_a - S_v = \gamma \cdot \lg \frac{I_a}{I_v} = \gamma b \lg C + \gamma \lg A.$$

Seega sõltub analüütilist paari moodustavate spektrijoonte tumenemiste vahe ka kasutatava fotoplaadi omadustest (kontrastsustegur  $\gamma$ ). Kui kaliibrimisgraafik on koostatud koordinaatides  $\lg C - \Delta S$ , kehtib see ainult ühe teatud kindla fotoplaadi puhul ning etalonide spektrid tuleb alati fotografeerida fotoplaadile koos analüüsitavate proovide spektritega. See teebki kolme etaloni meetodi kasutamise liiga töömahukaks analüüsitavate proovide suure arvu puhul ning sellel juhul osutub otstarbekohasemaks kaliibrimisgraafiku koostamine koordinaatides

$$\lg C - \lg \frac{I_a}{I_v}$$

(püsivgraafiku meetod, kui analüütilise signaali  $\lg \frac{I_a}{I_v}$  suurus leitakse spektrijoonte tumenemiste aparatuurse mõõtmise tulemustest fotoplaadi tunnuskõvera kaudu). Analüüsitavate proovide väikese arvu puhul püsivgraafiku meetodil eeliseid ei ole. Kolme etaloni meetodi kasutamisel on omapäraks ka see, et mõõdetavad spektrijoonte tumenemised ( $S_a$  ja  $S_v$ ) peavad asetsema fotoplaadi normaalse tumenemise piirkonnas. Seega ei saa antud meetodi kasutamisel läbi viia elementide väga väikeste kontsentratsioonide määramist (analüütilist paari moodustavate spektrijoonte tumenemised langevad siis fotoplaadi alavalgustuse piirkonda).

### 3.7.3. Töö teostamine.

Vajalikud aparaadid, materjalid ja töövahendid. Samad, mis töös 3.1. Lisaks sellele tuleb kasutada mikrofotomeetrit  $M\phi-2$  või  $M\phi-4$  ja praktikumi juhendaja poolt antud etalonide komplekti nr. 29 või nr. 30. Analüüsitavad proovid antakse samuti praktikumi juhendaja poolt. Etalonide komplekti nr. 29 saab rakendada mangaani, räni, krooni, nikli, molübdeeni ja vanadiumi määramiseks järgmiste lainepikkustega ( $\text{\AA}$ ) joontepaaride kasutamisel:

Mn 2933,06	-	Fe 2926,59
Si 2506,90	-	Fe 2507,90
Cr 2677,16	-	Fe 2684,75
Ni 3050,82	-	Fe 3055,27
Mo 3170,35	-	Fe 3205,40
V 3110,71	-	Fe 3116,63



Etalonide komplekti nr. 30 kasutatakse rāni määramiseks, kusjuures analüütiliseks paariks tuleb valida järgmiste laine-pikkustega (Å) spektrijooned:

Si 2506,90 - Fe 2507,90.

Spektrite fotografeerimise tingimused. Spektrograafi pilu laiuseks võetakse 0,015 mm. Pilu ette asetatakse Hartmanni diafragma keskmise suuremava (pilu kõrgus 1,5 mm), mis jäetakse kogu töö teostamise ajaks kohale, nihutades iga võtte järel spektrograafi kasseti 2 mm võrra (vastav lüliti spektrograafi paanelil viia asendisse 2 mm). Komplektis olev etalon võetakse alumiiniseks elektroodiks. Ülemiseks elektroodiks võetakse koonilise otsaga grafiitelektrood (teraviku otsa läbimõõt 1-2 mm), kui kasutatakse etalonide komplekti nr. 29. Etalonide komplekti nr. 30 kasutamisel tuleb ülemiseks elektroodiks võtta koonilise otsaga vaskvarras (teraviku otsa läbimõõt 1,5 - 2 mm). Analüüsitav proov peab olema etalonidega analoogilise kujuga ning see võetakse samuti alumiiniseks elektroodiks. Pilu valgustamiseks kasutatakse kolmeläätsest kondensor-süsteemi läätsede standardse vahekaugusega. Teise läätse ette asetatakse vahediafragma kandiline ava laiusega 5 mm. Generaator lülitatakse tööle kaarrežiimil voolutugevusega 3,0 - 3,5 A (etalonide komplekt nr. 29) ja 4-5 A (etalonide komplekt nr. 30). Mõlemal juhul avatakse spektrograafi pilu 10 s möödumisel kaarlahenduse sisselülitamisest ning eksponeeritakse 15 - 20 s (eelnevalt viia vastavatesse asenditesse releede osutid). Mõlema etalonide komplekti kasutamisel peab elektroodide otste vaheline kaugus olema 2,0 mm.

Spektrite fotografeerimine. Spektrograafi kasseti viiakse fotoplaat, asetades selle nii, et fotoplaadi parem äär oleks 4 cm kaugusel kasseti paremast äärest. Fotoplaadiga varustatud ja spektrograafi külge kinnitatud kassett viiakse asendisse "20" mm kasseti skaala järgi. Spektrite fotografeerimist alustatakse kasutatava etalonide komplekti esimesest etalonist, jälgides rangelt, et sellele järgneksid teised nende numbrite järjekorras. Viimasena fotografeeritakse analüüsitava proovi spekter. Kõigi etalonide ja analüüsitava proovi spektrid fotografeeritakse

kolm korda järjest, kontrollides ja reguleerides vahepeal elektroodide otste vahelist kaugust. Enne spektrite fotografeerimist tuleb tingimata kontrollida kondensorsüsteemi läätse õiget asendit ja spektrograafi pilu ühtlast valgustust (töö 3.1).

**A n a l ü ü s i d e t e g e m i n e.** Analüüside tegemisel määratakse saadud proovides ainult praktikumi juhenda- ja poolt näidatud elementide kontsentratsioonid.

Fotoplaat asetatakse spektroprojektori esemeklaasile ja raua spektrile toetudes (raua spekter on iga etaloni ja analüüsitava proovi puhul põhikomponendi spektriks) otsitakse atlase planšettide abil üles vajalikud spektrijoonte paarid. Töö lihtsustamiseks tähistatakse need fotoplaadil (nende spektrijoonte kohale tehakse fotoemulsioonile tindiga märk).

Järgnevalt viiakse fotoplaat mikrofotomeetri esemeklaasile (emulsiooniga üles). Plaat kinnitatakse ja fokuseeritakse ning fotomeetritakse (töö 3.3) analüütilist paari moodustavad spektrijooned kõikide etalonide spektrites ja analüüsitava proovi spektrites. Fotomeetrida tuleb etalonide kaupa, mõõtes kõigepealt määratava elemendi spektrijoone tumenemised ühe etaloni spektrites ning seejärel võrdlusjoone tumenemised sama etaloni spektrites, mitte aga selliselt, et esialgu mõõdetakse määratava elemendi spektrijoone tumenemised kõigi etalonide spektrites ning seejärel võrdlusjoone tumenemised kõigi etalonide spektrites. Rahuldavate tulemuste saamiseks tuleb ühte ja sama spektrijoont igas spektris fotomeetrida vähemalt kaks korda (s.o. kuus lugemit ühe etaloni kohta). Fotomeetrimise tulemused kantakse tabelisse 3.7.1.

T a b e l 3.7.1

## Fotomeetrimise tulemused

Etaloni ja spektri nr.	$S_a$	$S_v$	$\Delta S$	$\Delta S_k^*$
291/1				
291/2				
291/3				
jne.				

$\Delta S_k^*$  - analüütilist paari moodustavate spektrijoonte tumenemiste vahe aritmeetiline keskmine iga etaloni ja analüüsitava proovi kohta.

Etalonidele saadud tulemuste alusel koostatakse kalibri-misgraafik koordinaatides  $\lg C - \Delta S_k$ , kusjuures määratavate elementide kontsentratsioonid etalonides antakse praktikumi juhendaja poolt. Määratavate elementide kontsentratsioonid analüüsitavates proovides leitakse kalibri-misgraafiku abil.

3.8. Naatriumi ja kaaliumi leekfotomeetriline määramine [1, lk. 214-232]; [6, lk. 201-214]; [9, lk. 81-87].

3.8.1. Töö ülesanne. Tutvumine leekfotomeetria olemusega. Naatriumi ja kaaliumi määramine lahuses või pinnaseproovides.

3.8.2. Teoreetiline osa. Leekfotomeetria on üheks aatomissioonspektraalanalüüsi valdkonnaks, mille puhul ergastusallikana kasutatakse leeki. Leegi saamiseks kasutatakse seejuures mitmesuguseid põlevaid segusid, mille valikul on võimalik varieerida saadava leegi temperatuuri vastavalt analüüsi ülesandele. Nii saadakse propaani ja õhu korral leegi temperatuuriks 1935 °C, atsetüleen ja õhu segu kasutamisel on leegi temperatuur keskmiselt 2250 °C ning ulatub atsetüleen ja hapniku segu puhul 3137 °C-ni.

Leegi spektril on kaks järgmist olulist iseärasust.

1. Leegi spektris on kõrvuti spektrijoontega ka intensiivsed molekulaarsed ribad, mis kuuluvad põhiliselt molekulide osadele (CH, C<sub>2</sub>, CN, OH, NH). Leegis leiduvatele mo-



lekulidele ( $O_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$ ) vastavad ribaspektrid asetsevad lühikeselainelises ultraviolettkiirguse piirkonnas ning on väikese intensiivsusega. Molekulaarsed ribad paljudel juhtudel segavad analüüsimist, kuigi ka nende eneste järgi on analüüside tegemine võimalik (magneesiumi määramine  $MgO$  molekulaarsete ribad järgi  $\lambda_{max} = 3710 \text{ \AA}$  või  $\lambda_{max} = 3820 \text{ \AA}$ ).

2. Leegi spekter on spektrijoonte poolest suhteliselt vaene. See annab võimaluse kasutada väikese lahutusvõimega aparate. Tavaliseks on siin analüütiliste joonte väljaeraldamine interferentsfiltritega. Seega on leekfotomeetrias kasutatav aparatuur suhteliselt lihtne. Kuna spektrijoonte vähesus leegi spektris annab võimaluse fotomeetri suurte pilulaiustega töötamiseks, saadakse lihtsa aparatuuriga äärmiselt väikesed määratavate elementide avastamispiirid (kuni  $10^{-9} \text{ g/cm}^3$ ).

Võrreldes elektriliste ergastusallikatega on leek äärmiselt stabiilne. Seetõttu saab määrata suure täpsusega (1. SISSEJUHATUS).

Käesolevaks ajaks on leekfotomeetrilised meetodid välja töötatud rohkem kui 60 elemendi määramiseks. Erilise eelise annab leekfotomeetria kasutamine leelis- ja leelismuldmetallide määramisel.

Analüüsitav proov peab olema eelnevalt lahustatud. Õhuvoolu või kütusena kasutatava gaasi abil pihustatakse lahus vastavate pihustite abil ning kantakse õhu ja gaasi seguga põleti leeki. Leegis toimuvad mitmed protsessid, millest põhilisteks on lahusti aurustumine aerosooliosakestest, tahkete aerosooliosakeste eneste aurustumine ja molekulide termiline dissotsiatsioon aatomiteks, aatomite ergastumine ning nendele iseloomuliku kiirguse eraldumine. Vastava lainepikkusega kiirgus eraldatakse leegi üldisest kiirgusest ning registreeritakse fotoelemendi või fotokordisti abil. Seejuures näitab mõõteriista skaala lugem otseselt kiirguse intensiivsust, mis on võrdelises sõltuvuses määratava elemendi kontsentratsioonist analüüsitavas proovis, kui ei tarvitata liiga laia kontsentratsioonide piirkonda. See võimaldab määrata kontsentratsioonid mitmel meetodil, millest

alljärgnevalt vaadeldakse kolme.

1. Võrdlusmeetod. Meetod põhineb määratava elemendi aatomite kiirguse intensiivsuse võrdlemisel analüüsitava lahuse ja standardlahuse puhul. Analüüsi tegemiseks valmistatakse analüüsitava proovi lahus ja üks standardlahus. Seejuures ei või määratava elemendi kontsentratsioon standardlahuses erineda liiga palju selle kontsentratsioonist analüüsitava proovi lahuses. Peale lahuste fotomeetrimist (määratava elemendi aatomite kiirguse intensiivsuse mõtmist) arvutatakse määratava elemendi kontsentratsioon analüüsitavas lahuses järgmise valemi alusel:

$$C_x = C_{st} \frac{a_x}{a_{st}},$$

kus  $C_x$  - määratava elemendi kontsentratsioon analüüsitavas lahuses,

$C_{st}$  - määratava elemendi kontsentratsioon standardlahuses,

$a_x$  - mõõteriista skaala lugem analüüsitava lahuse puhul,

$a_{st}$  - mõõteriista skaala lugem standardlahuse puhul.

Täpsemate tulemuste saamiseks kasutatakse kahte standardlahust. Ühes nendest peab määratava elemendi kontsentratsioon ( $C'_{st}$ ) olema väiksem kui analüüsitavas lahuses ( $C_x$ ), teises ( $C''_{st}$ ) aga suurem:

$$C'_{st} < C_x < C''_{st}.$$

Määratava elemendi kontsentratsioon on siis arvutatav järgmiselt:

$$C_x = C_{st} + \frac{(C'_{st} - C_{st}) \cdot (a_x - a'_{st})}{a'_{st} - a_{st}},$$

kus  $a_x$ ,  $a'_{st}$  ja  $a''_{st}$  - mõõteriista skaala vastavad lugemid. Võrdlusmeetodit kasutatakse juhul, kui on vaja läbi viia vaid üksikute proovide analüüs.

2. Kalibrimisgraafiku meetod. Meetodit rakendatakse siis, kui analüüsitavaid proove on hästi palju. Analüüsides läbi viimiseks valmistatakse rida standardlahuseid määratava elemendi erinevate kontsentratsioonidega. Peale nende lahuste

**fotomeetrimist** koostatakse kalibrimisgraafik koordinaatides: määratava elemendi kontsentratsioon standardlahustes - mõõteriista skaala lugem. Peale analüüsitavate lahuste fotometreerimist leitakse kalibrimisgraafikult määratava elemendi kontsentratsioonid.

3. Lisamismeetod. Meetod võimaldab kõrvaldada proovi põhikomponendi mõju määramistulemustele. Lihtsamal juhul tehakse analüüs selliselt, et **fotomeetrimisel** võetakse mõõteriista skaala lugemid analüüsitavale lahusele ( $a_x$ ) ja analüüsitavast lahusest võetud teisele osale, millesse on lisatud teatud kindel hulk määratavat elementi ( $a_x + q$ ). Määratava elemendi kontsentratsioon analüüsitavas lahuses ( $C_x$ ) arvutatakse seejuures järgmiselt:

$$C_x = C_q \cdot \frac{a_x}{a_{x+q} - a_x},$$

kus  $C_q$  - määratava elemendi lisatud kontsentratsioon.

Täpsemate tulemuste saamiseks arvutatakse määratava elemendi kontsentratsioon mitme erineva lisandi kasutamisel või leitakse kalibrimisgraafikult, mis on koostatud koordinaatides: määratava elemendi lisatud kontsentratsioon - mõõteriista skaala lugem, selle pikendamisel kuni lõikumiseni abstsisssteljega. Määratava elemendi kontsentratsioon analüüsitavas lahuses annab siis kalibrimisgraafiku abstsisssteljel saadud lõik nullist kuni lõikepunktini.

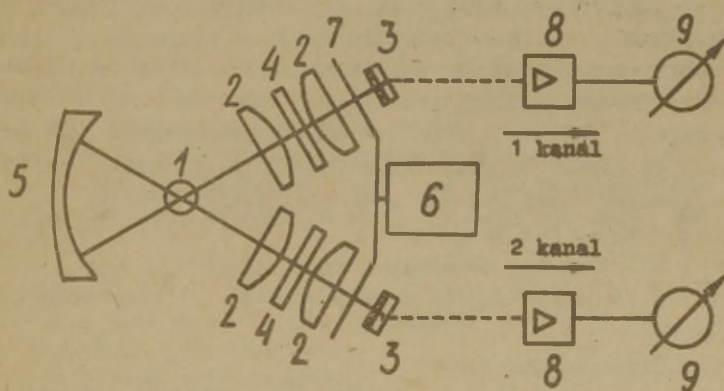
### 3.8.3. Töö teostamine.

#### 3.8.3.1. Naatriumi ja kaaliumi määramine lahuses.

V a j a l i k u d   a p a r a a d i d , r e a k t i i -  
v i d   j a   t ö ö v a h e n d i d . Töö viiakse läbi leek-  
fotomeetril FLAPHO-4, mis kujutab endast 2-kanalilist apa-  
raati ja mis on ette nähtud kahe erineva elemendi üheaeg-  
seks määramiseks. Selle aparaadi optiline skeem on toodud  
joonisel 3.8.1. Leegist (1) tulev kiirgus projekteeritakse  
läätsede (2) abil aparaadi mõlemas kanalis asetsevatele  
fotoelementidele (3). Määratavate elementide aatomitele vas-  
tava kiirguse väljaeraldamiseks leegi üldisest kiirgusest  
kasutatakse mõlema kanali puhul vastavaid interferentsfilt-



reid (4) (naatriumi määramisel läbilaskvusmaksimumiga  $\lambda_{\max} = 5880 \pm 30 \text{ \AA}$ , kaaliumi määramisel  $\lambda_{\max} = 7670 \pm 40 \text{ \AA}$ ). Leegi taha on asetatud sfääriline peegel (5) leegi kiirguse tagasipeegeldamiseks. Interferentsfiltreid läbinud kiirgus moduleeritakse elektrimootori (6) abil käivititava ketasmodulaatori (7) abil, mis perioodiliselt sulgeb ja avab kiirguse juurdepääsu mõlema kanali fotoelementidele (3). Viimaste poolt antav vahelduv fotovool mõlemas kanalis võimendatakse ja alaldatakse mõlema kanali mõõtevõimendite (8) poolt ning seda näitavad mõlema kanali mõõteriistad (9).



Joon. 3.8.1. Leekfotomeetri FLAPHO-4 optiline skeem:  
1 - leek; 2 - läätsed; 3 - fotoelemendid; 4 - interferents-  
filtrid; 5 - sfääriline peegel; 6 - elektrimootor; 7 - ketas-  
modulaator; 8 - mõõtevõimendid; 9 - mõõteriistad

Naatriumi ja kaaliumi standardlahus valmistatakse eelnevalt 110 °C juures kuivatatud naatrium- ja kaaliumkloriidist. Lähtestandardlahus valmistatakse  $\text{Na}^+$ - ja  $\text{K}^+$ -ioonide kontsentratsiooniga 1 mg/cm<sup>3</sup> mõõtekolvis mahuga 100 cm<sup>3</sup> 0,2542 g NaCl ja 0,1907 g KCl lahustamisel. Standardlahused kaliibrimisgraafikute koostamiseks valmistatakse mõõtekolvides mahuga 100 cm<sup>3</sup> lähtestandardlahuse lahjendamisel selliselt, et need oleksid naatriumi ja kaaliumi suhtes järgmiste kontsentratsioonidega:

- 1) 5 g  $\text{Na}^+$ /cm<sup>3</sup>; 5 g  $\text{K}^+$ /cm<sup>3</sup>,
- 2) 10 g  $\text{Na}^+$ /cm<sup>3</sup>; 10 g  $\text{K}^+$ /cm<sup>3</sup>,
- 3) 20 g  $\text{Na}^+$ /cm<sup>3</sup>; 20 g  $\text{K}^+$ /cm<sup>3</sup>,
- 4) 40 g  $\text{Na}^+$ /cm<sup>3</sup>; 40 g  $\text{K}^+$ /cm<sup>3</sup>,
- 5) 60 g  $\text{Na}^+$ /cm<sup>3</sup>; 60 g  $\text{K}^+$ /cm<sup>3</sup>,
- 6) 80 g  $\text{Na}^+$ /cm<sup>3</sup>; 80 g  $\text{K}^+$ /cm<sup>3</sup>.

Lähtestandardlahuse mõõtmiseks kasutatakse gradueeritud pipette mahuga 1; 5 ja 10 cm<sup>3</sup>.

Peale standardlahuste valmistamist kaliibrimisgraafikute koostamiseks ja analüüsitava lahuse ettevalmistamist (antakse praktikumi juhendaja poolt mõõtekolvis mahuga 100 cm<sup>3</sup> ning selle lahuse ruumala tuleb viia märgini destilleeritud vee lisamise teel) seatakse töökorra leekfotomeeter.

Leekfotomeetri töökorra seadmine.

1. Lülitada vooluvõrku leekfotomeetri ja kompressori pistikud.
2. Käivitada kompressor.
3. Reguleerida õhuvool vasakpoolse rotameetri järgi piirkonda 150 - 180 dm<sup>3</sup>/t. (parempoolne ülemine halli märgiga käepide rotameetri kõrval).
4. Keerata gaasiballooni peal olev käepide lahti, kuni manomeetrid hakkavad näitama (üks ~ 5 kg/cm<sup>2</sup>, teine 1,0 - 1,1 kg/cm<sup>2</sup>).
5. Reguleerida gaasivool keskmise rotameetri järgi piirkonda 7 - 8,5 dm<sup>3</sup>/t. (parempoolne keskmine punase märgiga käepide rotameetri kõrval).
6. Süüdata leek (vasakpoolne nupp välgu stilisatsiooniga), vajutades 10-s vaheaegadega nupule, kuni leek süttib.

7. Reguleerida leek gaasi reguleerimise käepideme abil sobivaks.

8. Lülitada sisse leekfotomeeter (nupp vasakul all, keera 90° paremale, süttib lamp selle nupu kohal).

9. Asetada leekfotomeetri peal asetsevatesse avadesse vajalikud valgusfiltrid peegelpinnaga leegi poole.

10. Kontrollida veel leeki. Leegi helesinised koonused peavad olema teravate piirjoontega ja pealt selgelt nähtava kaarja joonega. Selle saavutamiseks tuleb reguleerida gaasi juurdevoolu kiirust. Leegi vähene värelemine ei sega.

#### A n a l ü ü s i d e t e g e m i n e .

Leekfotomeetrisse pihustatakse destilleeritud vett ja potentsiomeetrite abil (parempoolsed nupud keskmisel paneelil) viiakse mõlema kanali mõõteriista osutid nullile. Seejärel pihustatakse kõige suurema kontsentratsiooniga standardlahust ja viiakse mõlema kanali mõõteriista osutid näidule 96 algul jämereguleerimisnuppude (vasakpoolsed astmelise reguleerimisega nupud keskmisel paneelil) ja seejärel peenreguleerimisnuppude (keskmised nupud keskmisel paneelil) abil. Destilleeritud vee pihustamisel viiakse mõlema kanali mõõteriista osutid uuesti nullile ja võetakse mõõteriistade skaalade lugemid veel kaks korda kõige suurema kontsentratsiooniga standardlahusele. Peale igakordset mõõteriistade osutite nullile viimist destilleeritud vee pihustamisel võetakse mõõteriistade skaalade lugemid kolm korda ka teiste kontsentratsioonidega standardlahustele ja analüüsitavatele lahustele.

Seejärel lülitatakse leekfotomeeter välja, mida tuleb teha järjekordselt.

1. Sulgeda gaasivool gaasiballoonist.

2. Oodata, kuni leek kustub.

3. Lülitada välja kompressor.

4. Lülitada välja leekfotomeeter (nupp vasakul all keera 90° paremale, lamp selle nupu kohal kustub).

5. Võtta välja pistikud seinakontaktist.

Standardlahustele saadud fotomeetrimise tulemuste alusel koostatakse kaliibrimisgraafikud: naatriumi ja kaaliumi kontsentratsioonid standardlahustes,  $\text{mg/cm}^3$  - mõõteriistade skaalade keskmised lugemid. Naatriumi ja kaaliumi kontsentratsioonid analüüsitavates lahustes leitakse kõigepealt kaliibrimisgraafikute abil.

Lisaks sellele tuleb praktikumi juhendaja poolt näidatud



määratavatest elementidest ühe kohta teha ka kaliibrimisgraafiku arvutus ning leida selle elemendi kontsentratsioon (koos usalduspiiridega) arvutustel saadud kaliibrimisgraafiku valemi alusel (töö 3.14).

### 3.8.3.2. Naatriumi ja kaaliumi määramine pinnaseproovides.

Va ja l i k u d a p a r a a d i d , r e a k t i i - v i d ja töövahendid. Samad, mis antud töö esimeses variandis (töö 3.8.3.1). Pinnaseproovid tuleb ette valmistada teflonist aurutusnõus vee- ja liivavannil, kasutades kontsentreeritud vesinikkloriidhapet, mahuvahekordades 1:1 vee- ja lahjendatud väävelhapet ja 35%-list vesinikfluoriidhapet. Ettevalmistatud analüüsitavad proovid viiakse mõõtekolbidesse mahuga 250 cm<sup>3</sup>. Standardlahused kaliibrimisgraafikute koostamiseks valmistatakse mõõtekolbides mahuga 100 cm<sup>3</sup> lähte- standardlahuste (1 mg Na<sup>+</sup>/cm<sup>3</sup> ja 1 mg K<sup>+</sup>/cm<sup>3</sup>) lahjendamis- sel selliselt, et need oleks naatriumi ja kaaliumi suhtes järgmiste kontsentratsioonidega:

- |       |                                      |    |                                     |
|-------|--------------------------------------|----|-------------------------------------|
| 1) 5  | g Na <sup>+</sup> /cm <sup>3</sup> ; | 5  | g K <sup>+</sup> /cm <sup>3</sup> , |
| 2) 10 | g Na <sup>+</sup> /cm <sup>3</sup> ; | 10 | g K <sup>+</sup> /cm <sup>3</sup> , |
| 3) 15 | g Na <sup>+</sup> /cm <sup>3</sup> ; | 15 | g K <sup>+</sup> /cm <sup>3</sup> , |
| 4) 20 | g Na <sup>+</sup> /cm <sup>3</sup> ; | 20 | g K <sup>+</sup> /cm <sup>3</sup> , |
| 5) 40 | g Na <sup>+</sup> /cm <sup>3</sup> ; | 40 | g K <sup>+</sup> /cm <sup>3</sup> . |

Seejuures tuleb kõikidesse nendesse standardlahustesse viia 2,5 cm<sup>3</sup> kontsentreeritud HCl.

P i n n a s e p r o o v i d e e t t e v a l m i s t a m i n e. Teflonist aurutusnõusse kaalutakse 0,5000 g kuiva pinnaseproovi. Sellele lisatakse 5 cm<sup>3</sup> lahjendatud (1:1) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ja 15 cm<sup>3</sup> 35%-list HF. Aurutusnõu asetatakse veevannile ja soojendatakse, segades selle sisu aeg-ajalt teflonspaatliga. Hapete täielikuks väljaaurutamiseks viiakse aurutusnõu hiljem liivavannile ja kuumutatakse kuni valgete aurude eraldumise lõppemiseni. Seejärel aurutusnõu jahutatakse, kuiv jääk lahustatakse 6 - 7 cm<sup>3</sup> kontsentreeritud vesinikkloriidhappes (vajaduse korral liivavannil kuumutades) ja saadud lahus kantakse kvantitatiivselt üle 250-cm<sup>3</sup> mahuga mõõtekolbi, täites mõõtekolvi hiljem destilleeritud vee lisamisel märgini.

Peale standardlahuste valmistamist ja pinnaseproovide ettevalmistamist seatakse töökorra leekfotomeeter (töö 3.8.3.1).

#### A n a l ü ü s i d e t e g e m i n e .

Kaliibrimisgraafikute koostamiseks kasutatavad standardlahused ja analüüsitavad lahused fotomeetritakse analoogiliselt eelmises töös kirjeldatuga (töö 3.8.3.1).

Standardlahuste fotomeetrimise tulemuste alusel koostatakse kaliibrimisgraafikud: naatriumi ja kaaliumi kontsentratsioonid standardlahustes,  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  - mõõteriistade skaalade keskmised lugemid. Naatriumi ja kaaliumi kontsentratsioonid analüüsitavates lahustes leitakse kõigepealt kaliibrimisgraafikute abil.

Lisaks sellele tuleb praktikumi juhendaja poolt näidatud määratavatest elementidest ühe kohta teha ka kaliibrimisgraafiku arvutus ning leida selle elemendi kontsentratsioon (koos usalduspiiridega) arvutustel saadud kaliibrimisgraafiku valemi alusel (töö 3.14).

Pinnaseproovide puhul antakse analüüsi tulemused protsentides, ümberarvestatuna naatrium- ja kaaliumoksiididele. Seejuures:

$$\% \text{Na}_2\text{O} = \frac{C_1 \cdot 1,3478 \cdot 250}{10^6 \cdot a} \cdot 100$$

$$\text{ja} \quad \% \text{K}_2\text{O} = \frac{C_2 \cdot 1,2046 \cdot 250}{10^6 \cdot a} \cdot 100 ,$$

kus  $C_1$  ja  $C_2$  - kaliibrimisgraafikutelt leitud naatriumi ja kaaliumi kontsentratsioonid  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ ,

a - analüüsiks võetud pinnaseproovi mass g.

3.9. K a l t s i u m i j a m a g n e e s i u m i m ä ä r a m i n e a a t o m i a b s o r p t s i o o n - s p e k t r a a l a n a l ü ü s i l [1, lk. 233 - 254], [4]; [5]; [9, lk. 96 - 104].

3.9.1. Töö ülesanne. Tutvumine aatomiabsorptsioonspektraalanalüüsi olemusega. Kaltsiumi ja magneesiumi määramine lahuses.

3.9.2. Teoreetiline osa. Aatomiabsorptsioonspektraalanalüüs põhineb määratava elemendi ergastamata aatomite poolt neelatud elektromagnetilise kiirguse mõõtmisel. Ergastamata aatomid võivad neelata ainult ühe või teise kindla lainepik-

kusega monokromaatset kiirgust, mis vastab resonantsjoontele nende aatomite kiirgusspektris. Analüüside läbiviimiseks tuleb analüüsitav proov atomiseerida ja saada aatomiaurud. Kui saadud aatomiaurudele juhtida määratava elemendi aatomite ühele resonantsjoonele vastav monokromaatne kiirgus, toimub selle intensiivsuse vähenemine eksponentsiaalselt aatomiaurude kihi paksuse ja aatomite kontsentratsiooni suurenemisel:

$$I = I_0 \cdot e^{-k \cdot lC},$$

kus  $I_0$  - aatomiaurudele langenud monokromaatse kiirguse intensiivsus,

$I$  - aatomiaure läbinud monokromaatse kiirguse intensiivsus,

$k$  - neeldumiskoeffitsient,

$l$  - aatomiaurude kihi paksus,

$C$  - monokromaatset kiirgust neelavate aatomite kontsentratsioon.

Kuna monokromaatse kiirguse neeldumine aatomites allub seega elektromagnetilise kiirguse neeldumise põhiseadusele, võib selle mõõduks olla optiline tihedus ( $A$ ), mis on lineaarses sõltuvuses monokromaatset kiirgust neelavate aatomite kontsentratsioonist:  $I_0$

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = K_a \cdot lC,$$

kus  $K_a$  - aatomite molaarne neeldumiskoeffitsient,

$l$  - aatomiaurude kihi paksus cm,

$C$  - monokromaatset kiirgust neelavate aatomite kontsentratsioon mol/dm<sup>3</sup>.

Lineaarne sõltuvus optilise tiheduse ja määratava elemendi kontsentratsiooni vahel analüüsitavas proovis saadakse praktiliselt aga ainult määratava elemendi väikesel kontsentratsioonidel (kuni optilise tiheduse väärtuseni 0,5), kuna käesoleva ajani kasutatav aparatuur ei võimalda saada aatomiaurudele juhivat kiirgust vajaliku monokromaatseusega ning analüüsitavate proovide täielikku atomiseerimist. Seetõttu on alati vajalik kasutatava aparatuuri eelnev kalibrimine vastavate standardlahuste abil.



Aatomiabsorptsioonspektraalanalüüsi läbiviimiseks vajalik seade (AA-spektromeeter) peab koosnema järgmistest põhisõlmedest: 1) kiirgusallikas vajaliku lainepikkusega monokromaatse kiirguse saamiseks; 2) süsteem analüüsitava proovide atomiseerimiseks (absorptsioonirakk); 3) monokromator kiirgusallika kiirguse väljaeraldamiseks absorptsiooniraku üldisest kiirgusest ja 4) registreeriv süsteem. Seejuures peab kiirgusallika poolt antav kiirgus olema moduleeritud ja registreeriv süsteem häälestatud moduleeritud kiirgusele.

Monokromaatse kiirguse saamiseks kasutatakse põhiliselt katoodlampe. Need kujutavad endast silindrikujulisi kvartsis esiaknaga klaaskolbe, millesse on sisse joodetud elektroodid (anood ja silindriline katood) ning mis on täidetud madalal rõhul oleva inertsgaasiga. Kui sellistes katoodlampides tekitada gaaslahendus, siis silindrilise katoodi teatud kindlatel mõõtmel ja kasutatava täitegaasi kindlal rõhul koondub gaaslahenduse katoodhelenduse piirkond silindrilise katoodi sisse, andes lambi täitegaasi kiirgusspektri kõrval ka katoodi materjali aatomite resonantsjoontele vastava kiirguse. Seega tuleb iga elemendi määramisel kasutada sellele vastavat katoodlampi, mille silindriline katood on valmistatud määratavale elemendile vastavast puhtast metallist. Viimasel ajal väljastatakse katoodlampe ka mitmete elementide määramiseks. Sellisel juhul on silindriline katood valmistatud mitme metalli sulamist. Kiirgusallika kiirgus moduleeritakse tavaliselt mehaaniliselt, katkestades seda perioodiliselt kiirgusallika järel asetseva pöörleva väljalõigatud osadega metallketta abil. Seega suunatakse kiirgusallika kiirgus absorptsioonirakku üksikute impulssidena.

Analüüsitava proovide atomiseerimiseks kasutatakse mitmesuguseid süsteeme. Levinumateks nendest on spetsiaalsete pilupõletite abil saadav suure pikkusega leek, millesse lahusega võetud ja eelnevalt pihustatud analüüsitav proov kantakse leegi tekitamiseks kasutatava gaaside seguga. Paremad tulemused saadakse seejuures atsetüleen ja õhu ning atsetüleen ja diämmastikoksiidi segu kasutamisel leegi te-

kitamiseks. Viimase gaasisegu puhul saadakse leegi temperatuuriks  $3070^{\circ}\text{C}$ , mis on kõrgem teiste gaasisegude korral saadavast leegi temperatuurist ning eriti sobiv termiliselt püsivate ühendite atomiseerimiseks. Leegi tekitamiseks võib kasutada ka lihtsamalt kättesaadavat propaani - butaani ja õhu segu. Seejuures tuleb arvestada, et selle gaasiseguga saadava leegi abil võib määrata ainult väheseid elemente (Na, K, Zn, Pb, Cd, Mn, Mg) ja enamikku elemente (nende hulgas ka kaltsium) võib määrata ainult nende suurtel kontsentratsioonidel (töö 3.9).

Analüüside tulemused leegi kasutamisel sõltuvad mitmetest kõrvalmõjudest, mistõttu aatomiabsorptsioon-spektraalanalüüs ei oma erilisi eeliseid, nagu arvati varem. Nii sõltuvad analüüsi tulemused analüüsitava proovi üldisest koostisest ja analüüsitava lahuse füüsikalistest omadustest (pindpinevus, viskoossus, tihedus). Seetõttu tuleb tihti kasutada analüüsitavate proovide lahustega analoogilise koostisega etalonlahuseid (töö 3.10) või määratav element eelnevalt eraldada ekstraheerimisel (töö 3.11). Leegis ei toimu ainult analüüsitava proovi atomiseerumine, vaid ka mitmeid keemilisi reaktsioone, mis viivad tekkinud määratava elemendi aatomid termiliselt püsivate ühendite koostisse ( $\text{MO}$  ja  $\text{MeOH}$  tüüpi ühendite tekkimine). Leegis tekkinud määratava elemendi aatomid võivad ergastuda ja ioniseeruda. Seetõttu on vaja arvestada ka nende tegurite mõju ning eriti termiliselt püsivate ühendite moodustumise võimalust (töö 3.12).

Viimasel ajal kasutatakse analüüsitavate proovide atomiseerimiseks üha laialdasemalt mitmesuguseid elektrotermilisi atomisaatoreid (grafiitahjud), samuti elektrotermiliste atomisaatorite ning leegi ühendamist (grafiitkapsel - leek). Siiski on leegi kasutamisel mitmeid eeliseid ning tema täielikku asendamist elektrotermiliste atomisaatoritega ei ole ette näha.

Määratava elemendi aatomite resonantsjoonele vastava kiirguse väljaeraldamiseks absorptsiooniraku üldisest kiirgusest kasutatakse AA-spektromeetrites difraktsioonivõrega monokromaatoreid. Tavaliselt on piisav, kui monokromaator eraldab lainepikkuste piirkonna  $1,0\text{ \AA}$ , milleks on vajalik ainult

keskmise joondispersiooniga aparaat. Eranditult on kasutatud peegeldavaid difraktsioonivõresid ning monokromaator on ehitatud kas selliselt, et kollimaatori objektiiv ja fokuseeriv objektiiv asetsevad eraldi (Tserni-Turneri skeem) või kollimaatori objektiiv on ühtlasi ka fokuseerivaks objektiiviks (Eberti-Fasti skeem). Kiirgusallika moduleeritud kiirgus suunatakse monokromaatorisse kahel viisil: ühekiirelise AA-spektromeetri puhul ainult läbi absorptsiooniraku, kahekiirelise AA-spektromeetri puhul aga vaheldumisi läbi absorptsiooniraku ning absorptsiooniraku kõrvalt. Viimasel juhul ei sõltu mõõtmistulemused kiirgusallika ning atomisaatori ebastabiilsusest ja analüüside läbiviimisel saadakse paremad tulemused.

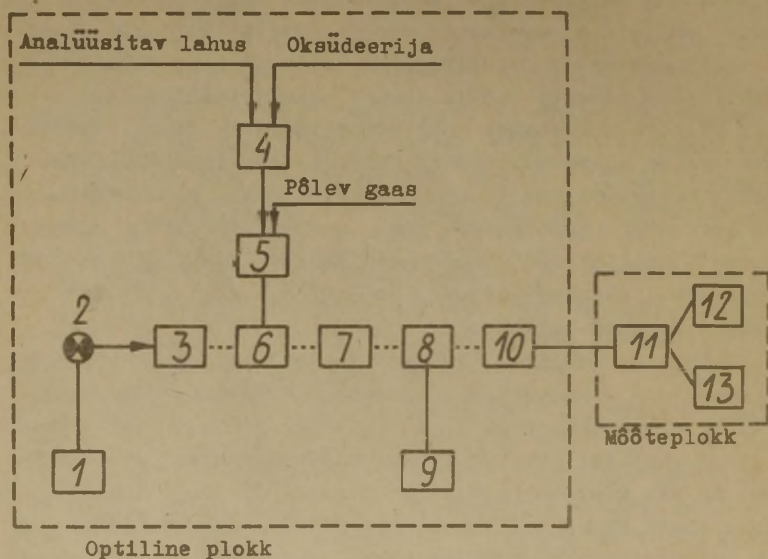
AA-spektrometrites kasutatakse väga mitmesuguseid registreerivaid süsteeme, mis uemate aparaatide puhul sisaldavad ka elektronarvuti. Analüüsi tulemused on võimalik saada soovitud ühikutes ja trükituna. Enamlevinumate aparaatide puhul on see süsteem siiski suhteliselt lihtne, sisaldades fotokordisti kiirgusallika moduleeritud kiirguse üleviimiseks elektrilisteks impulssideks, sünkroondetektoriga või mendi nende impulsside võimendamiseks ja alaldamiseks ning mõõtevõimendi alaldatud impulsside üleviimiseks optilist tihedust väljendavaks signaaliks, mida saab lugeda visuaalselt osutimõõteriistal või registreerida isekirjuti lindil.

Atomiabsorptsioonspektraalanalüüsil kasutatakse elementide kontsentratsioonide määramiseks tavaliselt kaliibrimisgraafiku meetodit. Kasutatavad on ka teised leekfotomeetria puhul levinud meetodid nagu võrdlusmeetod ja lisamismeetod (töö 3.8).

### 3.9.3. Töö teostamine.

V a j a l i k u d   a p a r a a d i d ,   r e a k t i i v i d   j a   t ö ö v a h e n d i d . Töö viiakse läbi AA-spektromeetril C-302, mis kujutab endast ühekiirelist aparaati ning mis on ette nähtud töötamiseks propaani ja õhu, atsetüleen ja õhu või atsetüleen ja diilämmastikoksiidi abil saadava leegiga. Selle aparaadi plokk skeem on toodud joonisel 3.9.1.





Joon. 3.9.1. AA-spektromeetri C-302 plokkiskeem:

1- katoodlambi toiteplokk; 2 - katoodlamp; 3 - mehaaniline modulaator; 4 - pihusti; 5 - segamiskamber; 6 - atomisaator (leek); 7 - monokromaator; 8 - fotokordisti; 9 - fotokordisti toiteplokk; 10 - sünkroondetektoriga voimendi; 11 - mõõtevõimendi; 12 - osutimõõteriist; 13 - isekirjuti.

Monokromaatse kiirguse saamiseks kasutatakse ЛСН-1 või МК-tüüpi katoodlampe (2), mida toidetakse vastava toiteploki ИМЧ-1 (1) abil. Katoodlambi kiirgus moduleeritakse mehaanilise ketasmodulaatori (3) abil, mis annab modulatsioonisageduseks 183 Hz. Moduleeritud kiirgus suunatakse atomisaatorina kasutatavasse leeki (6), millesse läbi segamiskambri (5) kantakse ka eelnevalt pneumaatilise pihustiga (4) pihustatud analüüsitarv lahus. Atomisaatori kiirgus suunatakse monokromaatorisse (7), mis eraldab sellest välja suhteliselt

kitsa riba katoodlambi kiirguse ja määratava elemendi resonantsjoone kohal. Monokromaatorit läbinud kiirgus suunatakse fotokordistile (8), mida toidetakse toiteploki (9) kaudu. Fotokordistist impulssidena väljunud signaalid võimendatakse ja alaldatakse sünkroondetektoriga võimendi (10) abil ning suunatakse aparaadi optilisest plokist mõõteploki, milleks on logaritmaatoriga varustatud mõõtevõimendi (11) analüütilise signaali saamiseks optilise tiheduse ühikutes. Mõõteploki signaali võib lugeda visuaalselt mikroampermeetri skaala jaotuste järgi (0 - 100) või registreerida isekirjuti abil.

Antud töös määratakse kaltsium ja magneesium propaanibutaani ja õhu seguga saadava leegi abil, kasutades vastavaid MCI -1 tüüpi katoodlampe, mis annavad kaltsiumi aatomite resonantsjoonele 4227 Å ja magneesiumi aatomite resonantsjoonele 2852 Å vastava kiirguse.

Kaltsiumi standardlahused valmistatakse eelnevalt 110 °C juures konstantse kaaluni kuivatatud kaltsiumkarbonaadist, kasutades selle lahustamiseks mahuvahekordades 1 : 1 veega lahjendatud vesinikkloriidhapet. Kuna kaltsiumi määramine propaani-butaani ja õhu seguga saadava leegi abil on võimalik ainult suurtel kontsentratsioonidel, valmistatakse lähtestandardlahus kaltsiumi kontsentratsiooniga 10 mg/cm<sup>3</sup>. Selleks kaalutakse 2,4972 g kaltsiumkarbonaati, mis lahustatakse minimaalselt vajalikus hulgas lahjendatud vesinikkloriidhappes. Saadud lahus kantakse üle mõõtekolbi mahuga 100 cm<sup>3</sup> ja kolb täidetakse veega märgini. Standardlahused kaliibrimisgraafiku koostamiseks kontsentratsioonidega 50, 100, 200, 500 ja 800 µg/cm<sup>3</sup> valmistatakse 100-cm<sup>3</sup> mõõtekolbides lähtestandardlahuse lahjendamisel.

Magneesiumi standardlahused valmistatakse eelnevalt 700 °C juures konstantse kaaluni kuumutatud magneesiumoksiidist, kasutades selle lahustamiseks mahuvahekordades 1 : 1 veega lahjendatud vesinikkloriidhapet. Seejuures valmistatakse lähtestandardlahus magneesiumi kontsentratsiooniga 1,0 mg/cm<sup>3</sup>, milleks kaalutakse 0,1658 g magneesiumoksiidi, mis lahustatakse 4,0 cm<sup>3</sup> lahjendatud vesinikkloriidhappes. Saadud lahus kantakse üle mõõtekolbi mahuga 100 cm<sup>3</sup> ja kolb

täidetakse veega märgini. Standardlahused kaliibrimisgraafiku koostamiseks kontsentratsioonidega 0,5 1,0, 2,0, 5,0 ja 8,0  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  valmistatakse 100-cm<sup>3</sup> mõõtekolbides lähtestandardlahuse lahjendamisel\*.

Lähtestandardlahuste mõõtmiseks kasutatakse gradueeritud 1,5- ja 10-cm<sup>3</sup> pipette.

Peale standardlahuste valmistamist kaliibrimisgraafikute koostamiseks ja analüüsitavate lahuste ettevalmistamist (antakse praktikumi juhendaja poolt kaltsiumi ja magneesiumi määramiseks eraldi 100-cm<sup>3</sup> mõõtekolbides ning nende lahuste ruumala tuleb viia märgini destilleeritud vee lisamisel) seatakse töökorra AA-spektromeeter.

A A - s p e k t r o m e e t r i t ö ö k o r d a s e a d m i n e .

1. Kontrollida, et kõik plokid oleksid välja lülitatud ja mõõteploki skaala laiendamise käepidemed kinni keeratud (vastavpoolses asendis).

2. Kontrollida, et gaasijaotusploki oleksid gaasi ja õhu pealeandmiskäepidemed (kaks ülemist) asendis "kinni" ja oksüdeerija ümberlülitmiskäepide (alumine üksik) asendis "õhk". Seejuures peavad gaasi ja õhu kuluregulaatorid (kaks keskmist käepidet) olema avatud.

3. Reguleerida monokromaatori pilude laius 30 ühikule skaala järgi (optilise ploki paneeli keskel).

4. Viia kõrvale katoodlampi kiirgust sulgev ekraan (vastav käepide optilisel plokil asendisse "avatud") ja asetada vastavasse hoidjasse vajalik katoodlamp ЛСП -1.

5. Fotokordisti toiteploki viia pingereguleerimise käepide asendisse 500 V.

6. Lülitada vooluvõrku optiline plokki ja viia see töörežiimile "A".

7. Lülitada sisse katoodlampide toiteplokki ППСЛ-1, milleks kõigepealt lülitada sisse lülitid "võrk", "katood 1" ja "katood 1 sisse lülitatud" ning seejärel 2 - 3 minuti pärast lüliti "anood". Seejuures peab toiteploki mikroampermeetri osuti eemalduma nulljaotuselt ja süttima vastav

\*Täpsemate tulemuste saamiseks tuleb magneesiumi lähtestandardlahus eelnevalt lahjendada kontsentratsioonini 0,1 mg Mg<sup>2+</sup>/cm<sup>3</sup>.



signaallamp. Katoodlampide toiteplokk ei või olla sisse lülitatud selliselt, et katoodlamp ei tööta. Kui on näha, et katoodlamp tööle ei hakka, tuleb toiteplokk välja lülitada ja teatada praktikumi juhendajale.

8. Katoodlampi töölelülitumisel anda sellele vajalik voolutugevus, pöörates käepidet "katoodvoolu reguleerimine" (kaltsiumi lambi puhul 25 mA, magneesiumi lambi puhul 35 mA).

9. Lülitada vooluvõrku fotokordisti toiteplokk (kõigepealt lülitati "võrk" ja peale 5 - 10 minuti möödumist ploki ümberlülitati asendisse "sisse lülitatud" - kõrgepinge).

10. Reguleerida fotokordistile antav toitepinge vajaliku suuruseni (1100 V kaltsiumi määramisel ja 1000 V magneesiumi määramisel).

11. Sulgeda katoodlampi kiirgus ekraaniga ja viia optilise ploki mõõteriista osuti nullile. Seejärel eemaldada ekraan.

12. Viia monokromaatori piludele resonantsjoonele vastav lainepikkus ja optilise ploki mõõteriista osuti 80 - 90 skaala jaotusele (fotokordisti toitepinge muutmisel).

13. Aparaat peab soojenema 30 minutit. Selle aja jooksul justeerida katoodlamp ja põleti (katoodlampi kiirgus peab minema läbi põletikambri selliselt, et ei puutu kambri avasid ja andma maksimaalse väljalöögi, samal ajal peab kiirgus minema 3 - 5 mm ülevalt poolt põleti pilu ja sellega paralleelselt).

14. Lülitada sisse mõõteplokk optilise tiheduse mõõtmiseks (lülitati "Lg") ja viia mõõteploki mõõteriista osuti nullile.

15. Avada õhuvool ja reguleerida selle kulu gaasi jaotusplokil asetseva rotameetri järgi 60 jaotusele. Seejärel avada ja reguleerida ka gaasivool (5 jaotusele rotameetri järgi) ning süüdata leek.

A n a l ü ü s i d e t e g e m i n e. AA-spektromeetrisse pihustatakse destilleeritud vett ja viiakse optilise ploki mõõteriista osuti skaala jaotusele "90" (monokromaatori pilu laiuse muutmisega) ning mõõteploki mõõteriista osuti nullile. Seejärel pihustatakse kõige suurema kontsentratsiooniga standardlahust ning viiakse mõõteploki mõõteriista osuti skaala jaotusele "96" (skaala laiendamise nupud). Des-

tillieeritud vee pihustamisel viiakse mõõteploki mõõteriista osuti uuesti nullile ja võetakse lugemid veel kaks korda kõige suurema kontsentratsiooniga lahusega. Peale igakordset mõõteploki mõõteriista osuti nullile viimist destilleeritud vee pihustamisel võetakse lugemid kolm korda ka teiste kontsentratsioonidega standardlahustele ja analüüsitava lahusele.\* Seejärel lülitatakse AA-spektromeeter välja, sulgedes kõigepealt gaasivoolu. Peale leegi kustutamist suletakse ka õhuvool ning lülitatakse välja kõik AA-spektrometri plokid, alustades mõõteplokist.

Standardlahustele saadud mõõtmistulemuste alusel koostatakse kaliibrimisgraafik: määratava elemendi kontsentratsioon standardlahustes,  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  - mõõteploki mõõteriista keskmine lugem. Saadud kaliibrimisgraafiku abil leitakse määratava elemendi kontsentratsioon analüüsitavas lahuses.

3.10. Mangaani või plii määramine vasesulamites aatomiabsorptsioonspektraalanalüüsil [9, lk. 104-105].

3.10.1. Töö ülesanne. Tutvumine etalonlahuste kasutamisega analüüsitava lahuse füüsikaliste omaduste mõju kõrvaldamiseks aatomiabsorptsioonspektraalanalüüsil. Mangaani või plii määramine vasesulamites.

---

\*Kahe elemendi (kaltsiumi ja magneesiumi) määramisel tuleb AA-spektromeeter lülitada vahepeal välja ja vahetada kaatoodlamp.

### 3.10.2. Töö teostamine.

V a j a l i k u d   a p a r a a d i d , r e a k t i i -  
v i d   j a   t ö ö v a h e n d i d . Töö viiakse läbi AA-  
spektromeetril C-302 atsetüleenil ja õhu või propaani-butaa-  
ni ja õhu segu abil saadava leegiga. Mangaani ja plii asto-  
mite resonantsjoontele 2794,8 Å ja 2833 Å vastava mono-  
kromaatsse kiirguse saamiseks kasutatakse mitmeelemendilist  
katoodlampi **IK-2-II**.

Mangaani standardlahus valmistatakse kontsentratsiooniga 1 mg/cm<sup>3</sup>. Selleks kaalutakse 0,1000 g puhast metalli, mis lahustatakse 5,0 cm<sup>3</sup> mahuvahekordades 1 : 1 veega lahjendatud lämmastikhappes. Peale seda lisatakse 20 cm<sup>3</sup> destilleeritud vett ja keedetakse lämmastikoksiidide eraldamiseks. Saadud lahus kantakse üle mõõtekolbi mahuga 100 cm<sup>3</sup> ja lahjendatakse veega märgini.

Plii standardlahus valmistatakse samuti kontsentratsiooniga 1 mg/cm<sup>3</sup>. Selleks kaalutakse 0,1598 g eelnevalt ümberkristalliseeritud ja 130 °C juures kuivatatud pliinitraati, mis lahustatakse vees, kandes saadud lahuse üle 100-cm<sup>3</sup> mõõtekolbi ja lahjendades veega märgini.

Vasknitraadilahus vasesisaldusega 15 mg/cm<sup>3</sup> lahuse valmistamiseks kaalutakse 14,26 g Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O, mis lahustatakse vees. Saadud lahus kantakse üle mõõtekolbi mahuga 250 cm<sup>3</sup>, lisatakse 12 cm<sup>3</sup> lahjendatud lämmastikhapet (1 : 1) ja kolb täidetakse veega märgini.

Etalonlahused kaliibrimisgraafiku koostamiseks valmistatakse 100-cm<sup>3</sup> mõõtekolbides mangaani või plii kontsentratsioonidega 10, 20, 40, 60 ja 80 µg/cm<sup>3</sup>. Selleks mõõdetakse nendesse mõõtekolbidesse vajalikud mahud ühte või teist standardlahust (1,0; 2,0; 4,0; 6,0 ja 8,0 cm<sup>3</sup>), lisatakse 40 cm<sup>3</sup> vasknitraadilahust, 2 cm<sup>3</sup> lahjendatud lämmastikhapet (1 : 1) ning mõõtekolvid täidetakse veega märgini.

A n a l ü ü s i t a v a t e   p r o o v i d e   e t t e -  
v a l m i s t a m i n e . Antud etalonlahuseid kasutades võib



teha mitut tüüpi valgevaseanalüüse (vasesisaldus 58 - 59 %, mangaanisisaldus 0,050 - 0,70 %, pliisisaldus 0,050 - 0,70 %). Analüüsitavad proovid ei või aga sisaldada räni üle 0,2 %. Keeduklaasi (100 cm<sup>3</sup>) kaalutakse 1,000 - 1,200 g analüüsitava proovi ja lisatakse 8 cm<sup>3</sup> lahjendatud lämmastikhapet (1 : 1). Keeduklaas kaetakse uuriklaasiga ning kuumutatakse liivavannil kuni proovi täieliku lahustumiseni. Peale lahuse jahtumist kantakse see üle 100-cm<sup>3</sup> mõõtekolbi ning lahjendatakse veega margini. Etalonlahuste valmistamise ja analüüsitavate proovide ettevalmistamise järel seatakse töökorra AA-spektromeeter (töö 3.9).

A n a l ü ü s i d e t e g e m i n e. Etalonlahused ja analüüsitavad lahused fotomeetritakse analoogiliselt eelmises töös kirjeldatuga (töö 3.9). Etalonlahustele saadud mõõtmistulemuste alusel (aluseks võetakse kolme mõõtmistulemuse aritmeetiline keskmine) koostatakse kaliibrimisgraafik: mangaani või plii kontsentratsioon etalonlahustes,  $\mu\text{g/cm}^3$  - mõõteploki mõõteriista keskmine lugem. Saadud kaliibrimisgraafiku abil leitakse määratava elemendi kontsentratsioon analüüsitavas lahuses ja arvutatakse selle alusel sisaldus analüüsitavas proovis (%).

3.11. E k s t r a k t s i o o n a a t o m i a b s o r p t s i o o n s p e k t r a a l a n a l ü ü s [9, lk. 107 - 108].

3.11.1. Töö ülesanne. Tutvumine ekstraheerimise rakendamisega aatomiabsorptsioonspektraalanalüüsil. Raua ja nikli määramine peale nende veest eraldamist ja kontsentreerimist.

3.11.2. Teoreetiline osa. Määratavaid elemente eraldatakse analüüsitavast lahusest nende ekstraheerimisega aatomiabsorptsioonspektraalanalüüsi puhul kõigepealt elementide avastamispiiride vähendamiseks, kuna ekstraheerimisel toimub tavaliselt ka mitmekümnekordne kontsentreerumine. Kõrvuti sellega kaovad peale määratavate elementide eraldamist analüüsitava lahuse füüsikalistest omadustest tingitud segavad mõjud. Kuna peale ekstraheerimist on määratavad elemendid üle viidud orgaanilisse lahustisse, siis ekstrakti pihustamisel leeki soodustab selles tekkiv süsiniku ülehulk termiliselt püsivate oksiidide atomiseerumist. On kindlaks tehtud, et vee asemel orgaaniliste lahustite ka-

utamisel vähenevad kõikide elementide avastamiskiirid kuuni viis korda.

Atomiabsorptsioonspektraalanalüüsi puhul ei ole oluline ekstraktsioonil üksikute elementide eraldamine. Paremaid tulemusi saadakse siin just selliste reaktiivide kasutamisel, mis moodustavad ekstraheeruvaid sisekompleksühendeid terve grupi elementidega ja seda laias pH väärtuste vahemikus (ammooniumpürrolidiinditiokarbaminaat, heksametüleenammoonium-heksametüleenditiokarbaminaat jt.). Väga oluline on aga orgaanilise lahusti valik ekstraheeruvate ühendite eraldamiseks, kuna muidu selleks enamkasutatavad lahustid (kloroform, tetraکلorometaan) ei ole sobivad leeki pihustamiseks. On leitud, et paremaid tulemusi saadakse siis, kui kasutada orgaaniliste lahustitena eetreid või ketoone.

### 3.11.3. Töö teostamine.

Vajalikud aparaadid, reaktiivid ja töövahendid. Töö viiakse läbi AAspektromeetril C-302 atsetüleeni ja õhu seguga saadava leegi abil. Raua ja nikli resonantsjoontele 2483 Å ja 2320 Å vastava monokromaatse kiirguse saamiseks kasutatakse mitmelemendilist katoodlampi (tüüp MK).

Raua standardlahused. Lähtestandardlahus valmistatakse kontsentratsiooniga 1 mg/cm<sup>3</sup>. Selleks kaalutakse 0,8634 g eelnevalt ümberkristalliseeritud Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O, mis lahustatakse 5 cm<sup>3</sup> vees tilkhaaval kontsentreeritud H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lisamisega. Saadud lahus kantakse üle 100-cm<sup>3</sup> mõõtekolbi ja kolb täidetakse veega margini. Teised standardlahused raua kontsentratsioonidega 5, 10, 20, 30 ja 40 µg/cm<sup>3</sup> valmistatakse 100-cm<sup>3</sup> mõõtekolbides lähtestandardlahuse lahjendamise teel.

Nikli standardlahused. Lähtestandardlahus valmistatakse kontsentratsiooniga 1 mg/cm<sup>3</sup>. Selleks kaalutakse 0,4784 g NiSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, mis lahustatakse 5 cm<sup>3</sup> vees 2 cm<sup>3</sup> kontsentreeritud H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lisamisega. Saadud lahus kantakse üle 100-cm<sup>3</sup> mõõtekolbi ja kolb täidetakse veega margini. Teised standardlahused nikli kontsentratsioonidega 5, 10, 20, 30 ja 40 µg/cm<sup>3</sup> valmistatakse 100-cm<sup>3</sup> mõõtekolbides lähtestandardlahuse lahjendamisel.

Lähtestandardlahuste mõõtmiseks kasutatakse gradueeritud pipette mahuga 1 ja 5 cm<sup>3</sup>.

Etanaatpuhverlahus. Valmistatakse 0,2 M etaanhappe- ja 0,2 M naatriumetanaadilahuse segamisel mahuvahekordades 1:1.

0,01 M heksametüleenammoonium-heksametüleenditiokarbaminaadi (HMAHMDTK) lahus butüületanaadis. Valmistatakse 0,6251 g HMAHMDTK lahustamisel butüleenetanaadis 200-cm<sup>3</sup> mõõtekolvis.

Ekstraheerimisel kasutatakse suuri jaotuslehtreid mahuga 800 - 1000 cm<sup>3</sup>, kusjuures ekstraktid kogutakse mõõtekolbidesse mahuga 25 cm<sup>3</sup>.

Etalonlahuste ja analüüsitavaate proovide ettevalmistamine. Kaliibrimisgraafiku koostamiseks valmistatakse viis etalonlahust. Nende valmistamiseks viiakse jaotuslehtrisse 500 cm<sup>3</sup> destilleeritud vett, millele lisatakse 1 cm<sup>3</sup> raua ja nikli standardlahuseid kontsentratsioonidega 5, 10, 20, 30 ja 40 µg/cm<sup>3</sup> (rauda ja niklit 5, 10, 20, 30 ja 40 µg 500 cm<sup>3</sup> vee kohta). Peale ühe või teise kontsentratsiooniga standardlahuste lisamist viiakse jaotuslehtrisse veel 15 cm<sup>3</sup> etanaatpuhverlahust ning ekstraheeritakse määratavad elemendid kahekordsel loksutamisel 10 cm<sup>3</sup> 0,01 M HMAHMDTK-lahusega butüületanaadis (ühikordse ekstraheerimise aeg 10 minutit). Ekstraktid kogutakse 25-cm<sup>3</sup> mõõtekolbidesse, mis täidetakse hiljem märgini 0,01 M HMAHMDTK-lahuse lisamisega.

Analüüsitava vee proovi viiakse jaotuslehtrisse samuti 500 cm<sup>3</sup> ning raua ja nikli ekstraksiooniline eraldamine viiakse läbi analoogiliselt etalonlahuste valmistamisega. Etalonlahuste valmistamise ja analüüsitavaate proovide ettevalmistamise järel seatakse töökorda AA-spektromeerter (töö 3.9).

Analüüsidade tegemine. Etalonlahused ja analüüsitavad lahused fotomeetritakse analoogiliselt eespoolkirjeldatuga (töö 3.9), võttes aga mõõteploki mõõteriistalugemid igale etalonlahusele ja analüüsitavale lahusele kahe lainepikkuse juures (2483 Å - raua resonantsjoon ja 2320 Å - nikli resonantsjoon). Etalonlahuste mõõtmistulemus-



te alusel (aluseks võetakse kolme mõõtmistulemuse aritmeetiline keskmine) koostatakse kaks kaliibrimisgraafikut: raua ja nikli kogus etalonlahustes,  $\mu\text{g}$  - mõõteploki mõõteriista keskmine lugem. Saadud kaliibrimisgraafikute abil leitakse raua ja nikli kogus analüüsitavas lahuses ja arvutatakse nende alusel antud elementide sisaldused analüüsitavas vees ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ).

3.12. Kaltsiumi määramine aatomiabsorptsioon-spektraalanalüüsil fosfaatioonide juuresolekul [9, lk. 108 - 111].

3.12.1. Töö ülesanne. Fosfaatioonide mõju uurimine kaltsiumi määramisele. Strontsiumisoolade kasutamine fosfaatioonide segava mõju kõrvaldamiseks.

3.12.2. Teoreetiline osa. Kaltsiumi määramist atsetüleeni ja õhu abil saadava leegi kasutamisel segavad fosfaatioonid, mis moodustavad leegis kaltsiumi aatomitega termiliselt püsivaid ja vähelenduvaid ühendeid. Fosfaatioonide segavat mõju kaltsiumi määramisele saab kõrvaldada analüüsitava lahusele strontsiumi- või lantaanisoolade lisamisega. Strontsiumi või lantaani aatomid moodustavad leegis fosfaatioonidega ühendeid, mis on termiliselt püsivamad vastavatest kaltsiumiühenditest, seega fosfaatioonid kaltsiumi määramist enam ei sega.

3.12.3. Töö teostamine.

Vajalikud aparaadid, reaktiivid ja töövahendid. Töö viiakse läbi AA-spektromeetriga C-302 atsetüleeni ja õhu seguga saadava leegi abil. Kaltsiumi aatomite resonantsjoonele  $4227 \text{ \AA}$  vastava monokromaatse kiirguse saamiseks kasutatakse JCH-1 tüüpi katoodlampi.

Kaltsiumi standardlahus valmistatakse kontsentratsiooniga  $1 \text{ mg}/\text{cm}^3$  eelnevalt  $110^\circ\text{C}$  juures konstantse kaaluni kuivatatud kaltsiumkarbonaadist. Selleks kaalutakse  $0,2497 \text{ g}$   $\text{CaCO}_3$ , mis lahustatakse minimaalselt vajalikus hulgas lahjendatud (1 : 1) vesinikkloriidhappes. Saadud lahus kantakse üle  $100\text{-cm}^3$  mõõtekolbi ja kolb täidetakse veega märgini.

Diammooniumvesinikfosfaadi lahus fosfaatioonide kontsentratsiooniga  $1 \text{ mg}/\text{cm}^3$ . Valmistatakse  $0,1390 \text{ g}$   $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

lahustamisel vees, kandes lahuse üle 100-cm<sup>3</sup> mõõtekolbi ja täites kolvi veega märgini.

Strontsiumkloriidi lahus strontsiumisisaldusega 10 mg/cm<sup>3</sup>. Lahuse valmistamiseks kaalutakse 3,0429 g SrCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, mis lahustatakse vees. Saadud lahus kantakse üle 100-cm<sup>3</sup> mõõtekolbi ja kolb täidetakse veega märgini.

Etalonlahuste ja analüüsitava proovi lahuse ettevalmistamine. Kaliibrimisgraafikute koostamiseks valmistatakse kolm seeriast etalonlahuseid kaltsiumi kontsentratsioonidega 5, 10, 15, 20 ja 25 µg/cm<sup>3</sup>, lisades esimese seeria puhul diammooniumvesinikfosfaati ja strontsiumkloriidi, teise seeria puhul ainult strontsiumkloriidi ja kolmanda seeria puhul ainult diammooniumvesinikfosfaati. Etalonlahused valmistatakse 100-cm<sup>3</sup> mõõtekolbides, mõõtes kõikide seeriaste puhul nendes 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 ja 2,5 cm<sup>3</sup> kaltsiumi standardlahust. Peale selle lisatakse esimese seeria mõõtekolbidesse 2 cm<sup>3</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> - lahust (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-ioonide kontsentratsiooni 20 µg/cm<sup>3</sup> tekitamiseks) ja 25 cm<sup>3</sup> SrCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O lahust (strontsiumioonide kontsentratsiooni 2,5 mg/cm<sup>3</sup> tekitamiseks), teise seeria mõõtekolbidesse ainult 25 cm<sup>3</sup> SrCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O lahust ning kolmanda seeria mõõtekolbidesse ainult 2 cm<sup>3</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> - lahust. Kõikide seeriaste mõõtekolvid täidetakse veega märgini.

Analüüsitav lahus antakse praktikumi juhendaja poolt 100-cm<sup>3</sup> mõõtekolvis. Sellele lahusele lisatakse 25 cm<sup>3</sup> SrCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O lahust ning mõõtekolb täidetakse destilleeritud veega märgini.

Kaltsiumi standardlahuse mõõtmiseks kasutatakse gradueeritud pipette mahuga 1; 2 ja 5 cm<sup>3</sup>. Strontsiumkloriidi lahuse mõõtmiseks kasutatakse 25-cm<sup>3</sup> pipetti.

Etalonlahuste valmistamise ja analüüsitava lahuse ettevalmistamise järel seatakse töökorda AA-spektromeeter (töö 3.9.).

Analüüsidade tegemine. Kolme seeria etalonlahused ja analüüsitav lahus fotomeetritakse analoogiliselt eespoolkirjeldatuga (töö 3.9). Etalonlahuste mõõtmistulemuste alusel (aluseks võetakse kolme mõõtmistulemuse aritmeetiline keskmine) koostatakse kolme erineva seeria kaliibrimisgraafikud: kaltsiumisisaldus etalonlahustes, µg/cm<sup>3</sup> - mõõteploki mõõteriista keskmine lugem. Esimese ja teise seeria etalonlahuste kohta koostatud kaliibrimisgraafikute kok-

kulangemine näitab, et strontsiumi kontsentratsioon oli sobiv fosfaatioonide segava mõju kõrvaldamiseks kaltsiumi määramisel, kuna kolmanda seeria kohta koostatud kaliibrimisgraafik (fosfaatioonide juuresolek) on tunduvalt väiksema tõusuga.

Kaltsiumisisaldus analüüsitavas lahuses ( $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ ) leitakse esimese ja teise seeria etalonlahuste abil koostatud kaliibrimisgraafikult.

3.13. Elavhõbeda mikrohulkade määramine aatomiaabsorptsioon-spektraalanalüüsil.

3.13.1. Töö ülesanne. Tutvumine elavhõbeda määramisvõimalustega mittetermilisel atomiseerimisel. Elavhõbeda lubatud piirkontsentratsioonide määramine vees.

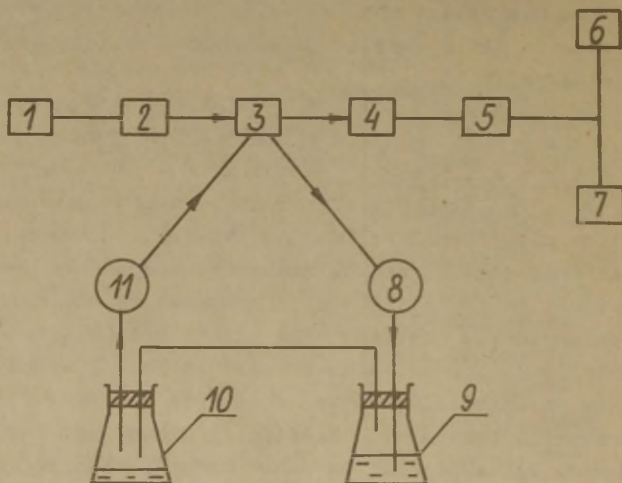
3.13.2. Teoreetiline osa. Elavhõbeda määramisel termiliste atomisaatorite kasutamisega (leek, grafiitahjud) saadakse suhteliselt suured avastamispiirid ( $5 - 8 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ ). Kuna elavhõbe on äärmiselt tugeva toksilise toimega, siis sellele elemendile kehtestatud lubatud piirkontsentratsioonid on äärmiselt väikesed. Nii on elavhõbeda lubatud piirkontsentratsiooniks veevõtukohtade vees kehtestatud  $0,005 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , mis on kolm suurusjärku väiksem termiliste atomisaatoritega saavutatavast avastamispiirist.

Elavhõbeda lubatud piirkontsentratsioonide määramine on võimalik elavhõbeda aatomiaurude eraldamisel analüüsitavast lahusest sobiva redutseerijaga redutseerimisel ning õhuvooluga väljakandmisel. Suletud süsteemi puhul toimub siis elavhõbeda aatomiaurude kontsentreerumine tsirkuleerivasse õhku, mille võib suunata läbi suure kihipaksusega torukujulise küveti. Suletud süsteem ja suure kihipaksusega absorptsioonirakk vähendavad elavhõbeda avastamispiire mitme suurusjärgu võrra. Termiliste atomisaatorite puudumine muudab aga vajaliku aparatuuri äärmiselt lihtsaks (puudub vajadus kiirgusallika kiirguse moduleerimiseks ning monokromaatorite kasutamiseks). AA-spektromeetrid elavhõbeda määramiseks on lihtsalt valmistatavad. Tööstuslikult väljastatavad AA-spektromeetrid sisaldavad lisaseadme elavhõbeda määramiseks mittetermilisel atomiseerimisel.



### 3.13.3. Töö teostamine.

Vajalikud aparaadid, reaktiivid ja töövahendid. Töö viiakse läbi TRÜ eksperimentaaltöökogas valmistatud elavhõbeda määramise AA-spektromeetril, mille plokk skeem on toodud joonisel 3.13.1.



Joon. 3.13.1. Elavhõbeda määramise AA-spektromeetri plokk skeem: 1- elavhõbelambi toiteallikas; 2- elavhõbelamp; 3- küvett; 4- fotoelement; 5- võimendi; 6- mikroampermeeter; 7- isekirjuti; 8- pump; 9- aeraator; 10- kontsentreeritud  $H_2SO_4$  sisaldav kuivatuspudel; 11- silikageeliga täidetud kuivatustoru.

Elavhõbeda aatomite resonantsjoonele vastavat monokromaatsset kiirgust ( $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ ) saadakse kõrgsageduslikul vahelduvvoolul töötava elavhõbelambi (2) abil, mis on koos vastava toiteallikaga (1). Elavhõbelambi kiirguse neeldumise mõõtmiseks kasutatav küvett (3) on valmistatud klaastorust ( $l = 200 \text{ mm}$ ,  $\phi = 8 \text{ mm}$ ), mis on otstest suletud kvartsakendega. Elavhõbelambi kiirguse registreerimiseks kasutatakse fotoelementi (4), milles tekkinud fotovool võimendatakse võimendi (5) abil ja registreeritakse mikroampermeetri (6) või vajaduse korral isekirjuti (7) abil. Analüüsitava proovi lahus (samuti etalonlahused kaliibrimisgraafiku koostamiseks) viiakse aeraatorisse (9), millesse lisatakse ka redutseerija. Pumba (8) abil pannakse tsirkuleerima õhk selliselt, et see läbib analüüsitava lahuse, kuivatuspudeli kontsentreeritud

väävelhappega (10), silikageeliga täidetud kuivatustoru (11) ning küveti (3). Pumba abil tekitatud õhuvool kannab elavhõbeda aatomiaurud küvetti ning olenevalt elavhõbeda kontsentratsioonist väheneb elavhõbelambi kiirguse intensiivsus rohkem või vähem selle neeldumise tõttu aatomiaurudes. Spektromeetri nullistamine toimub elavhõbelambi kiirguse intensiivsuse muutmisega, mis on teostatav esipaneelil asuva nupu abil. Statsionaarse töörežiimi saavutab aparaat 30 minuti jooksul peale vooluvõrku lülitamist. Antud AA-spektromeetril on kolm erineva tundlikkusega mõõtepiirkonda.

Elavhõbeda standardlahus kontsentratsiooniga  $1,0 \text{ mg/cm}^3$  (lähtestandardlahus) valmistatakse  $0,1079 \text{ g HgO}$  lahustamisel  $5 \text{ cm}^3$  kontsentreeritud vesinikkloriidhappes, mis viiakse üle  $100\text{-cm}^3$  mõõtekolbi ja lahjendatakse veega märgini. Läh-testandardlahusest valmistatakse  $500 \text{ cm}^3$  standardlahust elavhõbeda kontsentratsiooniga  $5 \mu\text{g/cm}^3$ , mida kasutatakse standardlahuste valmistamiseks kaliibrimisgraafiku koostamiseks (elavhõbeda kontsentratsioonidega  $0,01$ ;  $0,1$ ;  $0,3$ ;  $0,6$  ja  $0,8 \mu\text{g/cm}^3$ ). Standardlahused valmistatakse mõõtekolbides mahuga  $50 \text{ cm}^3$ , mõõtes nendesse büretiga  $0,5$ ;  $1,0$ ;  $3,0$ ;  $6,0$  ja  $8,0 \text{ cm}^3$  standardlahust elavhõbeda kontsentratsiooniga  $5 \mu\text{g/cm}^3$  ja täites kolvid veega märgini.

Elavhõbeda redutseerimiseks kasutatakse tina(II)kloriidi lahus valmistatakse järgmise meetodika kohaselt. Kaalutakse  $2,5 \text{ g SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , mis lahustatakse soojendamisel  $5 \text{ cm}^3$  kontsentreeritud vesinikkloriidhappes. Saadud lahus kantakse üle mõõtekolbi mahuga  $25 \text{ cm}^3$  ja kolb täidetakse veega märgini. Lahusele lisatakse tükk granuleeritud tina.

Standardlahuste mõõtmiseks kasutatakse süstlaga varustatud gradueeritud  $1\text{-}$ ;  $2\text{-}$  ja  $5\text{-cm}^3$  pipette. Tina(II)kloriidi vesinikkloriidhappelast lahust mõõdetakse mõõtesilindriga (maht  $10 \text{ cm}^3$ ).

Peale lahuste valmistamist ning analüüsitava proovi ettevalmistamist (antakse praktikumi juhendaja poolt mõõtekolvis mahuga  $50 \text{ cm}^3$  ning selle ruumala tuleb viia märgini destilleeritud vee lisamisel) seatakse töökorda AA-spektromeeter.

AA - s p e k t r o m e e t r i t ö ö k o r d a s e a d -  
m i n e.

1. Lülitada AA-spektromeeter vooluvõrku (pistik seinakon-  
takti ja vasakpoolne alumine lüliti paneelil üles).

2. Lülitada sisse elavhõbelambi süüde (parempoolne alu-  
mine lüliti paneelil üles). Mikroampermeetri osuti liigub siis  
paremale skaalast välja. Oodata, kuni mikroampermeetri osuti  
liigub tagasi ja pärast seda lülitada lambi süüde välja.

3. Viia aparaat vajalikku mõõtepiirkonda (parempoolne  
keskmine lüliti paneelil asendisse 1 x).

4. Viia mikroampermeetri osuti nullile, keerates ette-  
vaatlikult parempoolset ülemist käepidet paneelil. AA-spekt-  
romeeter saavutab stabiilse töörežiimi 30 minuti jooksul  
peale sisselülitamist.

5. Lülitada sisse pump (vasakpoolne keskmine lüliti pa-  
neelil üles) ning viia uuesti mikroampermeetri osuti nul-  
lile.

A n a l ü ü s i d e t e g e m i n e. Aeraatorisse vii-  
akse 1 cm<sup>3</sup> kõige suurema kontsentratsiooniga elavhõbeda  
standardlahust, 9 cm<sup>3</sup> destilleeritud vett ja 1 cm<sup>3</sup> tina(II)-  
kloriidi lahust. Aeraator ühendatakse AA-spektromeetriga ning  
registreeritakse mikroampermeetri maksimaalne lugem. See peab  
olema 96 - 98 (vajaduse korral reguleerida skaala lugem sel-  
liseks vasakpoolse ülemise käepidemega paneelil). Pärast se-  
da eemaldatakse aeraator ja lastakse pumbal töötada edasi  
elavhõbeda aatomiaurude küvetist kõrvaldamiseks. Mikroamper-  
meetri skaala lugemid võetakse veel kaks korda kõige suure-  
ma elavhõbeda kontsentratsiooniga standardlahusele ja peale  
igakordset mikroampermeetri osuti nullile viimist kolm kor-  
da ka teistele kaliibrimisgraafiku koostamiseks ettenähtud  
standardlahustele. Analüüsitavat proovi võetakse aeraatoris-  
se 10 cm<sup>3</sup> ning lisatakse 1 cm<sup>3</sup> tina(II)kloriidi lahust. See-  
järel võetakse mikroampermeetri lugemid kolm korda ka ana-  
lüüsitavale proovile analoogiliselt ülalkirjeldatuga.

Pärast mõõtmiste lõpetamist eemaldatakse aeraator, pu-  
hastatakse küvett õhu läbijuhtimisel ning lülitatakse välja  
pump ja võrguvool.

Standardlahuste mõõtmistulemuste põhjal koostatakse ka-



liibrimisgraafik: elavhõbeda hulk aeraatoris  $\mu\text{g}$  - mikroampermeetri skaala keskmine lugem. Seda graafikut kasutades leitakse elavhõbedasisaldus analüüsitavas vees ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ).

3.14. Analüüsi tulemuste statistiline töötlemine [16 - 18].

Määratava elemendi kontsentratsioon analüüsitavas proovis antakse tavaliselt aritmeetilise keskmisena üksikute analüüsi tulemustest koos dispersiooni või standardhälbe ja usalduspiiridega. Nende suuruste arvutamiseks kasutatakse alljärgnevalt toodud valemeid, mis kehtivad väikese katsete arvul puhul (üksikute analüüsi tulemuste arv on tavaliselt 3 - 5) ja ainult juhuslike vigade esinemisel.

3.14.1. Aritmeetiline keskmine. Kui üksikud analüüsid on teostatud enam-vähem ühesuguse täpsusega, siis määratava elemendi kõige tõenäolisemaks kontsentratsiooniks on nende analüüside tulemuste aritmeetiline keskmine ( $\bar{c}$  - kontsentratsioon, üldjuhul  $\bar{x}$ ):

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_i + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i,$$

kus  $x_1, x_2, x_i, x_n$  - üksikud analüüsi tulemused (variandid),

$n$  - üksikute analüüsi tulemuste (variantide) arv.

3.14.2. Dispersioon. Üksikute analüüsi tulemuste (variantide) hajuvust nende aritmeetilise keskmise suhtes iseloomustab dispersiooni ( $v$ , varem  $S^2$ ) arvuline väärtus:

$$v = \frac{1}{f} \sum_{i=1}^n d_i^2,$$

kus  $d_i$  - üksiku variandi juhuslik kõrvalekalle aritmeetilisest keskmisest ( $d_i = x_i - \bar{x}$ ),

$f$  - vabadusastmete arv ( $f = n - 1$ ).

Dispersioon iseloomustab analüüsides reprodutseeritavust. Mida suurem on dispersiooni arvuline väärtus, seda halvem on analüüsides reprodutseeritavus.

3.14.3. Standardhälve. Iseloomustab samuti üksikute analüüsi tulemuste hajuvust nende aritmeetilise keskmise suhtes

tes (tähistatakse  $S$ ), kusjuures  $S = \sqrt{v}$ .

3.14.4. Suhteline standardhälve. Kujutab endast standardhälbe ( $S$ ) ja aritmeetilise keskmise ( $\bar{x}$ ) suhet (tähistatakse  $S_r$ ):

$$S_r = \frac{S}{\bar{x}} .$$

3.14.5. Aritmeetilise keskmise usalduspiirid.

Arvutatakse väikeste katsete arvu puhul suhtest

$$\pm \frac{t_{\alpha} \cdot S}{\sqrt{n}} ,$$

kus  $t_{\alpha}$  - Studenti koefitsient (võetakse tabelist analüüsi tulemuste arvuga määratud vabadusastmete arvu  $n - 1$  järgi usaldusnivoo väärtusel  $\alpha = 0,95$ ),

$S$  - standardhälve,

$n$  - üksikute analüüsitulemuste arv.

Füüsikalise-keemiliste analüüsimeetodite kasutamisel on enamikul juhtudel kalibriimisgraafikuks sirge. Kuna määratava elemendi kontsentratsioonist sõltuv analüütiline signaal saadakse teatud katsevigadega, siis eksperimentaalsetel mõõtmistel saadud punktide alusel väljajoonestatud kalibriimisgraafiku asemel on parem kasutada kalibriimisgraafiku võrrandit:

$$y = a + bx,$$

kus  $y$  - analüütiline signaal,

$x$  - määratava elemendi kontsentratsioon,

$a$  ning  $b$  - sirge võrrandis esinevad konstandid.

Kui kalibriimisel on mõõtmised tehtud terve seeria etalonide või standardlahuste kohta, siis katseandmetele kõige paremini vastavad kalibriimisgraafiku võrrandi konstandid  $a$  ja  $b$  on lihtsalt leitavad vähimruutude meetodil saadud järgmistele valemitele alusel:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 \cdot \sum_{i=1}^n y_i - \sum_{i=1}^n x_i \cdot \sum_{i=1}^n x_i \cdot y_i}{n \cdot \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2} \quad \text{ja}$$

$$b = \frac{n \cdot \sum_{i=1}^n x_i \cdot y_i - \sum_{i=1}^n x_i \cdot \sum_{i=1}^n y_i}{n \cdot \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2},$$

kus  $n$  - katsete arv,

$x_i$  - määratava elemendi teadaolev kontsentratsioon  
i-ndas standardlahuses,

$y_i$  - mõõtmistel saadud analüütilise signaali väärtus  
i-nda standardlahuse kohta.

Kaliibrimisgraafiku võrrandid on ette nähtud välja arvutada leekfotomeetriga seotud tööde puhul (tööd 3.8.3.1 ja 3.8.3.2). Selleks kantakse mõõtmistel saadud katseandmed tabelisse (tabel 3.14.1) ning nende alusel arvutatakse välja tabeli esimeses pooles (lahtrid 4 ja 5) toodud suurused ja vajalikud summad  $\left( \sum_{i=1}^n y_i, \sum_{i=1}^n x_i^2, \sum_{i=1}^n x_i y_i \right)$ . Saadud tulemuste alusel arvutatakse konstantide  $a$  ja  $b$  väärtused.

Tavaliselt läbivad füüsikalise-keemiliste analüüsimeetodite puhul kaliibrimisgraafikud koordinaatide alguspunkti ning konstandi  $a$  väärtus peab süstemaatiliste vigade puudumisel olema lähedane nullile. Kas konstandi  $a$  saadud arvulist väärtust on kaliibrimisgraafiku valemis vajalik arvestada või mitte tuleb aga kontrollida. Selleks arvutatakse konstandi  $a$  standardhälve ( $S_a$ ):



$$s_a = s_y \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{n \cdot \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i\right)^2}},$$

kus  $s_y = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - Y_i)^2}{n - 2}$  ja  $Y_i$  arvutatakse igale kat-

sele teadaoleva  $x_i$  väärtuse ning eelnevalt saadud konstantide  $a$  ja  $b$  väärtuste kaudu. Seega:

Tabel 3. 14. 1

Mõõtmistulemused ja konstantide a ning b arvutamiseks vajalikud suurused

Katse nr.	Määratava elemendi kontsentratsioon standardlahuses $x_1, \mu\text{g/cm}^3$	Leekfotomeetri mõõteriista skaala lugem $y_1, \text{mA}$	$x_1^2$	$x_1 \cdot y_1$	Arvutatud skaala lugem, $Y_1$	$y_1 - Y_1$	$(y_1 - Y_1)^2$
1	2	3	4	5	6	7	8
1	5						
2	5						
3	5						
4	10						
5	10						
6	10						
7	20						
8	20						
9	20						
10	40						
11	40						
12	40						
13	60						
14	60						
15	60						
16	80						
17	80						
18	80						
$n = 18$	$\sum_{i=1}^n x_1 = 645$	$\sum_{i=1}^n y_1 =$	$\sum_{i=1}^n x_1^2 = \sum_{i=1}^n x_1 y_1 =$	-	-	$\sum_{i=1}^n (y_1 - Y_1)^2 =$	

$$Y_i = a + bx_i .$$

Suuruse  $S_y$  arvutamiseks vajalikud  $Y_i$ ,  $y_i - Y_i$  ja  $(y_i - Y_i)^2$  väärtused tuleb samuti kanda tabelisse 3.14.1.

Kui konstandi  $a$  standardhälve  $S_a$  on leitud, arvutatakse koefitsiendi  $t_\alpha$  väärtus:

$$t_\alpha = \frac{a}{S_a} .$$

Saadud koefitsiendi  $t_\alpha$  väärtuse ja arvu  $k = n - 2$  järgi võetakse tabelist [16, lk. 34]  $t_\alpha$  tõenäosus  $P$ . Kui  $P > 0,05$  on  $t_\alpha$  esinemine tõenäoline ja kaliibrimisgraafiku valemis võib jätta konstandi  $a$  arvestamata. Sellisel juhul kirjeldab kaliibrimisgraafikut võrrand

$$y = bx .$$

Konstant  $b$  tuleb aga arvutada uuesti järgmise valemi alusel:

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i}{\sum_{i=1}^n x_i^2} .$$

Peale kaliibrimisgraafiku võrrandi kindlaksmääramist (kas  $y = a + bx$  või  $y = bx$ ) arvutatakse selle järgi analüüsi tulemused (kolme mõõtmise alusel analüüsitavale lahusele).

Määratava elemendi kontsentratsioon antakse aritmeetilise keskmisena üksikutest analüüsi tulemustest koos dispersiooni, standardhälbe, suhtelise standardhälbe ja usalduspiiridega.



#### 4. KIRJANDUS

1. Тарасевич Н.И., Семененко К.А., Хлыстова А.Д. Методы спектрального и химико-спектрального анализа. - М.: МГУ, 1973. - 275 с.

2. Топор Н.Д. Спектральный анализ минералов, руд и горных пород. - М.: МГУ, 1963. - 191 с.

3. Полуэктов Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени. - М.: Химия, 1967. - 303 с.

4. Львов Б.В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. - М.: Наука, 1966. - 286 с.

5. Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. - М.: Мир, 1976. - 355 с.

6. Физико-химические методы анализа: Практическое руководство/Под. ред. В.Б. Алесковского и Ю.Б. Яцимирского. - Л.: Химия, 1971. - 424 с.

7. Hõdrejõrv H. Analüütilise keemia instrumentaalmeetodid I: Metoodilised juhendid ja praktilised tööd. - Tallinn: TPI, 1980. - 94 lk.

8. Сеткина О.Н. Методические указания к лабораторным работам по эмиссионному спектральному анализу и абсорбционному спектральному анализу по инфракрасным спектрам. - Л.: ЛПИ, 1965. - 85 с.

9. Тарасевич Н.И. Руководство к практикуму по спектральному анализу. - М.: МГУ, 1977. - 136 с.

Ю. Гринзайд Е.Л. Атомный оптический спектральный анализ. - Л.: ЛПИ, 1976. - 89 с.

II. Walsh A. The application of atomic absorption spectra to chemical analysis. - Spectrochimica Acta, 1955, vol. 7, p. 108 - 117.

12. Калинин С.К., Явнель А.А., Наймарк Л.Э. Атлас дугового и искрового спектров железа от 2084 до 6546 Å. - М.: Госметаллургоиздат, 1953. - 63 с., 44 планшет.

13. Калинин С.К., Явнель А.А., Алексеева А.И., Марзуванов В.Л., Наймарк Л.Э. Атлас спектральных линий для кварцевого спектрографа. - М.: Госгеологиздат, 1959. - 44 с., 23 планшет.

14. Зайдель А.Н., Прокофьев В. К., Райский С.М., Славный В.А., Шрейдер Е.Я. Таблицы спектральных линии. - М.: Наука, 1977. - 798 с.

15. Клер М.М. Полуколичественный спектральный анализ минерального сырья: Таблицы спектральных линии. - Л.: ЛТИ, 1960. 147 с.

16. Калинин И.П. Краткие сведения о математической обработке экспериментальных данных. - В. кн.: Физико-химические методы анализа: Практическое руководство. Л.: Химия, 1971, с. 24 - 54.

17. Lepik Ü., Soonets K. Tõenäosusteooria ja matemaatilise statistika keemikutele I. - Tartu: TRÜ, 1975. - 173 lk.

18. Термины, определения и обозначения метрологических характеристик анализа вещества.- Ж. аналит. химии, 1975, т. 30, № 10, с. 2058 - 2063.

# S i s u k o r d

1. SISSEJUHATUS .....	3
2. OHUTUSTEHNIKA AATOMISPEKTRAALANALÜÜSI PRAKTIKUMIS TÖÖTAMISEL .....	7
3. LABORATOORSED TÖÖD .....	11
3.1. Raua spektri fotografeerimine ja selle tundmaõppi- mine .....	11
3.2. Spektrograafi dispersioonikõvera koostamine .....	15
3.3. Fotoplaadi tunnusikõvera koostamine .....	18
3.4. Kvalitatiivne aatomiemissioonspektraalanalüüs...	25
3.5. Silikaadi analüüs spektrijoonte ilmumise meetodil	29
3.6. Legeerivate lisandite määramine terases fotomeet- rilise interpoleerimise meetodil .....	33
3.7. Teras analüüs kolme etaloni meetodil .....	
3.8. Naatriumi ja kaaliumi leekfotomeetriline määramine	43
3.9. Kaltsiumi ja magneesiumi määramine aatomiabsorptsi- oonspektraalanalüüsil .....	51
3.10. Mangaani või plii määramine vasesulamites aatomi- absorptsioonspektraalanalüüsil .....	60
3.11. Ekstraktsioonaaatomiabsorptsioonspektraalanalüüs.	62
3.12. Kaltsiumi määramine aatomiabsorptsioonspektraal- analüüsil fosfaatioonide juuresolekul .....	65
3.13. Elavhõbeda mikrohulkade määramine aatomiabsorpt- sioonspektraalanalüüsil .....	67
3.14. Analüüsi tulemuste statistiline töötlemine .....	71
4. KIRJANDUS .....	77



АТОМНЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ.

Лабораторные работы для практикума по физико-химическим методам анализа.

Составитель Хейно К о к к.

На эстонском языке.

Тартуский государственный университет.

ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Юликооли, 18.

Vastutav toimetaja E. Pedak.

Korrektor L. Jago.

Paljundamisele antud 20.01.1987.

Formaat 60x84/16.

Rotaatoripaber.

Masinakiri. Rotaprint.

Tingtrükipoognaid 4,65.

Arvestuspooznaid 4,37. Trükipoognaid 5,0.

Trükiarv 400.

Tell. nr. 60.

Hind 15 kop.

TRÜ trükikoda. ENSV, 202400 Tartu, Tiigi t. 78.